F1103

ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

# REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

TOME 9
N° 1
Janvier 1964

ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

Rev. Roumaine Chim.

pp. 1 — 96

# COMITÉ DE RÉDACTION

*Rédacteur en chef* :

C. D. NENIŢESCU, membre de l'Académie de la Répnblique Populaire Roumaine.

*Rédacteurs* :

A. T. BALABAN et V. E. SAHINI, membres correspondants de l'Académie de la République Populaire Roumaine.

*Collège de rédaction* :

CR. SIMIONESCU, membre de l'Académie de la République Populaire Roumaine; EM. BRATU, M. IONESCU et CONST. GH. MACAROVICI, membres correspondants de l'Académie de la République Populaire Roumaine et Pr G. OSTROGOVICI.

# REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

(suite de *Revue de Chimie Acad. R.P.R.*)

MŰSZAKI KÖNYVTÁR

Tome 9, N° 1 Janvier 1964

Page

*FOREWORD* . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 3

C. D. NENITZESCU, On the mechanism of the Friedel-Crafts alkylation . . . . . 5–27

I. G. MURGULESCU, V. E. SAHINI, M. SEGAL and M. DAMASCHIN, Vibrational spectra and structure of copper and silver thiosulphate complexes . . . . 29–32

FL. BĂRBULESCU, I. ST. POPESCU et E. SEGAL, Phénomènes électrochimiques dans des sels hydratés solides . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 33–37

P. SPACU, MARGARETA TEODORESCU und C. LEPĂDATU, Über die *cis-trans*-Isomerie der Komplexverbindung [$FePy_4(SCN)_2$] . . . . . . . . . . . . . 39–50

CONST. GH. MACAROVICI, G. SCHMIDT et ERIKA HAMBURG, Etude des combinaisons complexes aux dérivés diphényliques. IX. Etude des spectres IR de quelques combinaisons complexes formées par le $CuCl_2$ avec des dérivés diaminodiphényliques . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 51–63

CRISTOFOR SIMIONESCU, DOREL FELDMAN und SPIRIDON OPREA, Untersuchungen über die Pfropfung von Cellulose und ihren Derivaten mit Polyvinylchlorid . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 65–77

A. T. BALABAN, MARIA GAVĂT, P. T. FRANGOPOL, MARIA MOCANU and C. D. NENITZESCU, Pyrylium salts obtained by diacylation of olefins. Part XIII. Pyrylium salts with *para*-substituted phenyl groups . . . . . . 79–92

RÉDACTION: Str. Dumbrava Roşie 23, Bucureşti 9, Roumanie

# FOREWORD

*The important development of the chemical industry and chemical research work in the Rumanian People's Republic during the past few years, as well as the state plans which advocate considerable progresses in the future, have shown the need for re-organizing the journals published by the Academy of the Rumanian People's Republic. So far, the Academy has published 5 periodicals in this field, i.e.* Revue de Chimie, Studii şi Cercetări Ştiinţifice — Chimie (*Iaşi*), Studii şi Cercetări de Chimie (*Cluj*), Studii şi Cercetări Ştiinţifice Chimice (*Timişoara*), *which were issued twice a year, as well as the quarterly* Studii şi Cercetări de Chimie (*Bucharest*).

*In order to ensure a regular publication of the journals and their corresponding dissemination abroad, the Academy of the Rumanian People's Republic has decided to re-organize the publication of its periodicals. From January 1, 1964, the 5 chemical journals will be replaced by the following*:

1. Revue Roumaine de Chimie;
2. Studii şi Cercetări de Chimie ale Academiei R.P.R., *each of them having 10 issues yearly.*

Revue Roumaine de Chimie *will publish only original papers written according to the authors' wish in Russian, English, French, German or Spanish.*

*The second periodical will contain, besides the Rumanian versions of the articles included in* Revue Roumaine de Chimie, *also articles which were not published in foreign languages, technical notes, dissertations for the obtainment of scientific titles or only their summaries, proceedings of national or international scientific conferences, reviews, notes and so on.*

*The new form of these chemical journals presents a series of advantages since a rapid publication (2—4 months from the entering of papers), as well as optimum graphical conditions are ensured. Through the printing in foreign languages and the ensuring of a corresponding dissemination abroad, the preoccupations and achievements of Rumanian chemists will become known, in a short time, to specialists in various countries and the papers could be reviewed much sooner in reviewing journals.*

*The ensuring of a high scientific level of these journals constitutes a task that honours the Rumanian chemists. We hope that the re-shaping of the chemical periodicals published by the Academy of the Rumanian People's Republic will better serve the interests of readers in our country and abroad who wish to be informed of the progresses achieved by the research work carried out in Rumania.*

*The Editorial Board*

Revue Roumaine de Chimie, 9, 5–27 (1964

# ON THE MECHANISM OF THE FRIEDEL-CRAFTS ALKYLATION

C. D. NENITZESCU

Institute of Organic Chemistry, Academy of the R.P.R., Bucharest

*Received 27 December 1963*

The principal experimental facts and theories concerning the alkylation of aromatic compounds are reviewed. It is concluded that the role of the catalyst is to generate carbonium ions which, in the unpolar reaction medium, remain united to their anion as an ion pair in the solvent cage. The alkylation proper takes place between the cation of such an ion pair and a molecule of aromatic component from the surrounding solvent. Kinetic measurements effected until now agree with this conception. Arguments are presented against mechanisms involving free carbonium ions or nucleophilic attack of the aromatic component on the alkylating agent, activated or not by the catalyst (such attack can however take place in well-defined cases, which are not usually grouped under Friedel-Crafts reactions).

By the wide possibilities to vary both the nucleophilic and the electrophilic reagent, Friedel-Crafts reactions differ considerably from other substitution (or addition) reactions of aromatic (or unsaturated) compounds such as nitration, chlorination or sulphonation in which the electrophilic partner is practically invariable.

Since this wide field has been reviewed in excellent monographs [1–5] and reviews [6,7] the present report will discuss only the reaction mechanism, which, despite the considerable labour so far displayed, is not yet wholly clear. [8] Such a discussion is now necessary since the new experimental

[1] G. KRÄNZLEIN, Aluminiumchlorid in der organischen Chemie, Verlag Chemie, 1932.

[2] CH. A. THOMAS, Anhydrous Aluminium Chloride in Organic Chemistry, Reinhold Publishing Corp., New York, 1941.

[3] K. LEROI NELSON and H.C. BROWN, in The Chemistry of Petroleum Hydrocarbons, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1955, vol. 3, p. 465.

[4] G. A. OLAH, Friedel-Crafts and Related Reactions, Interscience Publishers & J. Wiley, New York, 1964.

[5] C. C. PRICE, *Org. Reactions*, **3**, 1 (1948).

[6] G. BADDELEY, *Quart. Rev.*, **8**, 355 (1948).

[7] V. V. LEBEDEV, *Uspekhi Khimii*, **21**, 1399 (1952).

[8] "The mechanism of Friedel-Crafts alkylations in nonpolar solvents is, at present, obscure", E.S. GOULD, Mechanism and Structure in Organic Chemistry, Holt, Rinhart and Winston, New York, 1959, p. 449; see also J. HINE, Physical Organic Chemistry, McGraw Hill Book Co., New York, 1962, p. 353.

results and the advances of the theories concerning chemical reactions allow the elimination of older conceptions which were adopted uncritically in the past and which are no more consistent with the well-founded modern principles.

The present work deals only with the mechanism of Friedel-Crafts aromatic alkylation.

## COMPLEXES OF ALUMINIUM HALIDES AND OF BORON HALIDES

The complexes of aluminium halides with the reagents and products of the Friedel-Crafts reaction were much investigated[9] because for many years they were suspected to be intermediates in the Friedel-Crafts reaction.[5] The actual part played by them in this reaction began to be understood only in recent times.

Gaseous aluminium chloride consists of $Al_2Cl_6$ molecules but in crystalline state it forms an essentially ionic stratified lattice. Therefore it is little soluble in unpolar solvents such as benzene and carbon disulphide. The unusually large heat of fusion (19.2 kcal/mol) includes the energy consumed for rearranging the ionic lattice into $Al_2Cl_6$ molecules. Aluminium bromide forms a molecular lattice (heat of fusion 5.4 kcal/mol) and is soluble in unpolar solvents under the form of $Al_2Br_6$ molecules. In electron-donating solvents such as alcohols, ethers, amines, nitroderivatives and nitriles, aluminium halides dissolve apparently as monomers $AlX_3$, owing to the fact that unshared electrons of the solvent complete the electron octet of the aluminium atom. Crystalline products of the type : $R_2O.AlX_3$; $R_2CO.AlX_3$; $RCOX.AlX_3$; $RNO_2.AlX_3$ were isolated.

Aluminium halides form with benzene and its homologues compounds of type $Al_2X_6(ArH)_n$ ($n = 1-6$) stable only at very low temperatures. It may be considered as well established that these complexes play no part in the Friedel-Crafts alkylation.

Aluminium chloride is little soluble, under the form of $Al_2Cl_6$, in methyl and ethyl chlorides. The more soluble gallium chloride forms compounds such as $CH_3Cl.GaCl_3$ and $CH_3Cl.Ga_2Cl_6$.[10] Aluminium bromide dissolves in methyl bromide under the form of the compound $CH_3Br.AlBr_3$. These solutions are poor conductors of electricity. Below −45° two solid phases may exist, $CH_3Br.Al_2Br_6$ and $CH_3Br.AlBr_3$; over −30° only the latter is stable ; at 0° this complex dissociates in its components.[11] Aluminium bromide forms in ethyl bromide solution a similar molecular complex $C_2H_5Br.AlBr_3$, which, however, decomposes slowly evolving hydrogen bromide. Solutions of aluminium bromide in *n*-propyl and isopropyl bromides evolve still more readily hydrogen bromide and consequently conduct the electrical current. Because these decomposition reactions were not known, several authors have previously admitted an ionization of alkyl halides leading to free carbonium ions $R^{\oplus}$ and anions $AlX_4^{\ominus}$. By applying exact physical methods, Brown and Wallace[11] disproved these conclusions and evidenced the lack of ionisation of binary complexes formed by aluminium and gallium halides. Such complexes must be therefore considered after H. C. Brown as unionized *covalent complexes* $RX\ldots AlX_3$.

---

[9] G. GUSTAVSON, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **11**, 1841, 2151 (1878).

[10] H.C. BROWN, L.P. EDDY and R. WONG, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 6275 (1953).

[11] H. C. BROWN and W.J. WALLACE, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 6255, 6268, 6279 (1953).

This conclusion is confirmed by the recent isolation of a crystalline binary complex of ethyl fluoride with boron fluoride $C_2H_5F\ldots BF_3$, which is stable at low temperatures and which is similarly unionized.[12]

However, several experimental facts are difficultly interpreted by this theory. Among these is the readiness with which the halogen exchange takes place between various aliphatic chlorides ($C_2H_5Cl$, $C_6H_5CH_2Cl$, $CCl_4$, etc.) and solid aluminium chloride containing radioactive chlorine.[13] Similar exchange reactions between chlorine and bromine were observed on treating methyl chloride with aluminium bromide, or methyl bromide with gallium chloride, etc.[10,11] The most plausible interpretation of such exchange reactions is undoubtedly the coexistence, even transient, of the four halogen atoms in one anion $AlX_4^{\ominus}$, in which they are equivalent. The apparition of such anions in concentrations less than the lowest detectable concentrations is not therefore experimentally excluded. On the other hand, a non-ionic mechanism for such exchange reactions has been advanced.[10]

A related problem is whether complexes of hydrogen halides and aluminium halides are able of existence. Measurements of vapour pressures and of solubilities in the system $HCl + Al_2Cl_6$ proved that a complex acid with the formula $HAlCl_4$[14] is not formed in amounts detectable by these methods; on the other hand salts of this acid, of the type $NaAlCl_4$ are known. The non-existence of the free acid $HAlCl_4$ is perhaps related to the non-existence of the unsolvated proton, i.e. a proton which is not covalently bound. However, the apparition of this acid in extremely low concentrations in equilibrium with its decomposition products is not completely excluded. The chlorine exchange between radioactive hydrogen chloride and aluminium chloride at temperatures as low as −80°[15] is hard to explain otherwise.

Unlike binary complexes of aluminium halides, *ternary complexes* of these halides are salt-like compounds with large electrical conductibilities. A suspension of aluminium chloride in toluene absorbs hydrogen chloride at −80°, when the aluminium chloride dissolves yielding a green complex with the composition $C_6H_5CH_3.AlCl_3.HCl$. On heating, hydrogen chloride is evolved and aluminium chloride reprecipitates, leaving unchanged toluene. The complex prepared in similar conditions at −45° has the composition $C_6H_5CH_3.\ Al_2Cl_6.HCl$.[16] Other research workers obtained complexes of the form $(ArH)_nAl_2X_6 . HX$ or $(ArH)_n (AlX_3 . HX)_m$.[17-21] The stability of such complexes is least in the case of benzene but increases in methyl derivatives of benzene and is related linearly with the basicity of the aromatic hydrocarbon.[21] It was inferred hence that these complexes are based on a salt $[ArH_2]^{\oplus}$ $[AlX_4]^{\ominus}$whose anion may coordinate further $AlX_3$ molecules and whose cation may bind molecules of ArH. (Taking into account the thermal instability and the ready decomposition by moisture of these compounds it is not excluded that some of the compounds reported and analysed were in fact decomposition products).

---

[12] G A. OLAH, S. J. KUHN and J. OLAH, *J. Chem. Soc.*, **1957**, 2174.

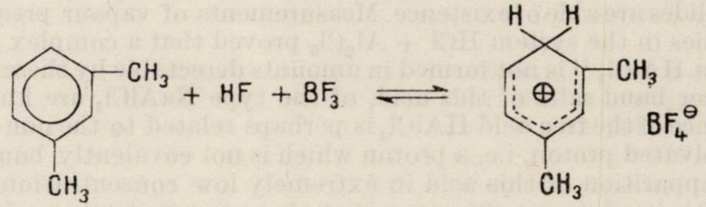
[13] M. BLAU and J.E. WILLARD, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 5275 (1950); **73**, 442 (1951); **75**, 3330 (1953).

[14] H.C. BROWN and H. W. PEARSALL, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 4681, 5096 (1951).

[15] M. BLAU, W.T. CARNALL and J. E. WILLARD, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 5762 (1952).

[16] H.C. BROWN and H W. PEARSALL, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 191 (1952).

The formation of ternary complexes is much more cleanly evidenced in systems consisting in an aromatic hydrocarbon, hydrogen fluoride and boron fluoride. Aromatic hydrocarbons are insoluble in liquid hydrogen fluoride but form homogeneous solutions in the presence of one mole boron fluoride.[22] These solutions contain yellow or orange-coloured complexes and are good electrical conductors. Such complexes of toluene, *m*-xylene and trimethyl-benzenes could be isolated in crystalline state by the brilliant experiments of Olah and his co-workers.[23] These complexes are stable in the range −80° and −20° and have well-defined and unitary compositions 1 : 1 : 1. There are strong reasons to believe that such complexes known as σ complexes[24] are in fact "onium salts" of aromatic hydrocarbons[23]:



This structure is confirmed, among other arguments, by the thermal decomposition of the σ complex formed by mesitylene, deuterium fluoride and boron fluoride which leads to mesitylene and monodeuteromesitylene

---

[17] J. F. Norris and D. Rubinstein, *J. Amer. Chem. Soc.*, **61**, 1163 (1939).

[18] J.F. Norris and N.J. Ingraham, *J. Amer. Chem. Soc.*, **62**, 1298 (1940); J.F. Norris and J.E. Wood, *J. Amer. Chem. Soc.*, **62**, 1428 (1940).

[19] V.V. Korshac, N. N. Lebedev and S. D. Fedoseev, *Zhur. obshchei Khim.*, **17** 575 (1947).

[20] D. D. Eley and P. J. King, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 2517, 4972.

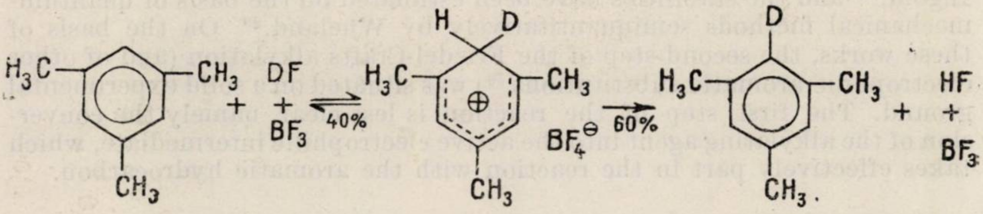
[21] G. Baddeley, G. Holt and D. Voss, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 100.

[22] D. A. McCaulay and A. P. Lien, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 2013 (1951); **74**, 6246 (1952).

[23] G.A. Olah and S.J. Kuhn, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 6535, 6540 (1958).

[24] H. C. Brown and J.D. Brady, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 3570 (1952).

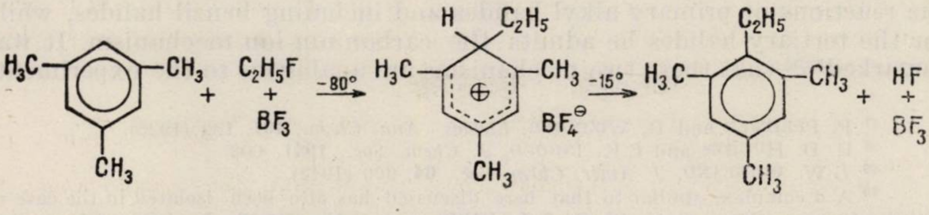
in approximately equal amounts ; hydrogen and deuterium are therefore equivalent :



Ternary complexes of aromatic hydrocarbons with aluminium halides and hydrogen halides contain the same cation and differ only by their anion AlX$_4^\ominus$. [25]

The facts exposed so far can be thus summarised : *a.* Aromatic hydrocarbons do not form $\sigma$ complexes with Lewis acids such as $BX_3$ or $Al_2X_6$ ; *b.* In solutions of hydrocarbons the equilibrium formula $HX + MX_3 \rightleftarrows H^\oplus[MX_4]^\ominus$ is practically completely shifted to the left because the proton which cannot exist free in condensed phases has no possibility of solvation ; *c.* The acids HF, HCl and HBr are not ionised in aromatic hydrocarbons, i.e. the equilibrium formula $HX + ArH \rightleftarrows ArH_2^\oplus X^\ominus$ is completely shifted to the left because of the impossibility of solvating the anion ; *d.* In a ternary system formed from HX, ArH and $MX_3$ an ionised complex $ArH_2^\oplus MX_4^\ominus$ is stable, in which the proton is covalently bonded (solvated) with the aromatic hydrocarbon and the anion X is stabilised by complexation with the Lewis acid.

The ternary complexes of alkyl fluorides with boron fluoride and aromatic hydrocarbons are analogous to the ternary complexes described above. As shown by Olah and Kuhn, [26] ethyl, *n*-propyl and isopropyl fluorides form at low temperatures with methylbenzenes and hydrogen fluoride coloured crystalline complexes with molar ratio 1 : 1 : 1 possessing a considerable specific conductibility. These complexes decompose at higher temperatures into hydrogen fluoride, boron fluoride and the normal product of the Friedel-Crafts alkylation :



The importance of Olah's investigations consists in the brilliant confirmation they brought to the theory of the aromatic substitution. The formation of pentadiene cations ($\sigma$ complexes), with formulas as above, has been foreseen since long by Pfeiffer and Wizinger [27] and by Hughes and Ingold, [28] and the stabilities have been estimated on the basis of quantum-mechanical methods semiquantitatively by Wheland.[29] On the basis of these works, the second step of the Friedel-Crafts alkylation (and of other electrophilic aromatic substitutions [30]) was situated on a solid experimental ground. The first step of the reaction is less clear, namely the conversion of the alkylating agent into the active electrophilic intermediate, which takes effectively part in the reaction with the aromatic hydrocarbon.

---

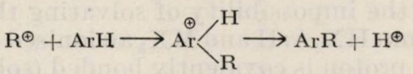
[25] H. C. BROWN, H. W. PEARSALL and L.P. EDDY, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 5347 (1950).

[26] G.A. OLAH and S.J. KUHN, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**. 6541 (1958).

## REACTION MECHANISM

Two mechanisms were most favoured in the last years. According to an earlier idea, [31] the Friedel-Crafts reaction proceeds through the intermediate of carbonium ions formed by complexation of the organic halide with the aluminium halide (mechanism A). The second step of the reaction consists in an electrophilic attack of the carbonium ion on the aromatic hydrocarbon leading to the formation of a $\sigma$ complex. The splitting of a proton from this complex leads to the final reaction product :

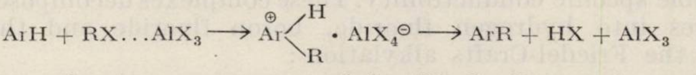
$$\mathrm{RX} + 1/2\,\mathrm{Al_2X_6} \rightleftarrows \mathrm{R}^{\oplus} + \mathrm{AlX_4}^{\ominus}$$



$$\mathrm{R}^{\oplus} + \mathrm{ArH} \longrightarrow \mathrm{Ar}\overset{\oplus}{\Big\langle}\begin{smallmatrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{R}\end{smallmatrix} \longrightarrow \mathrm{ArR} + \mathrm{H}^{\oplus}$$

The second, newer, theory represents the Friedel-Crafts reaction as a displacement reaction, in which the essential process of the rate determining step is the nucleophilic attack of the aromatic hydrocarbon on the alkylating agent, notably on the R—X bond, which is polarised by the formation of a "covalent complex" with the catalyst. Thus a $\sigma$ complex is formed whose collapse leads to the reaction product (mechanism B).[32]

$$\mathrm{RX} + 1/2\,\mathrm{Al_2X_6} \rightleftarrows \mathrm{RX...AlX_3}$$



$$\mathrm{ArH} + \mathrm{RX...AlX_3} \longrightarrow \mathrm{Ar}\overset{\oplus}{\Big\langle}\begin{smallmatrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{R}\end{smallmatrix} \cdot \mathrm{AlX_4}^{\ominus} \longrightarrow \mathrm{ArR} + \mathrm{HX} + \mathrm{AlX_3}$$

This mechanism was proposed by H. C. Brown in particular for the reactions of primary alkyl halides and including benzil halides, while for the tertiary halides he admits the carbonium ion mechanism. It was remarked[32,33] that these two mechanisms are analogous to the experimentally well-founded mechanisms of the nucleophilic substitution of the saturated carbon atom, for which the name SN1 and SN2 gained wide acceptance.

---

[27] P. PFEIFFER and R. WIZINGER, *Liebigs Ann. Chem.*, **461**, 132 (1928).

[28] E. D. HUGHES and C.K. INGOLD, *J. Chem. Soc.*, **1941**, 608.

[29] G.W. WHELAND, *J. Amer. Chem. Soc.*, **64**, 900 (1942).

[30] A $\sigma$ complex, similar to that here discussed has also been isolated in the case of the nitration reaction ; G.A. OLAH, S.J. KUHN and S.H. FLOOD, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 4571 (1961).

[31] H. MEERWEIN, *Liebigs Ann. Chem.*, **455**, 227 (1927) ; R.P. LINSTEAD, *Ann. Reports*, **1937**, 251.

[32] H.C. BROWN and M. GRAYSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 6285 (1953).

[33] H.C. BROWN, H.W. PEARSALL, L.P. EDDY, W.J. WALLACE, M. GRAYSON and K. LEROI NELSON, *Ind. Eng. Chem.*, **45**. 1462 (1953).

Serious theoretical objections against both mechanisms proposed for the Friedel-Crafts alkylation may be raised. Although mechanism A presents important advantages, it does not take into account that owing to the low dielectric constant and to the low solvating power of the solvents (hydrocarbons, inert organic halides or carbon disulphide), the apparition of free, kinetically independent ions during the Friedel-Crafts reaction is impossible. Therefore the analogy of the mechanism A with the SN1 mechanism is but formal and superficial, because in the latter mechanism the solvation of ions is essential for the course of the reaction, a fact which was emphasised and discussed at length.[34]

Not less founded are the objections against the displacement mechanism B analogous to the well-known SN2 mechanism :

$$\mathrm{Y{:}} + \mathrm{R{-}X} \longrightarrow \mathrm{Y{-}R} + \mathrm{{:}X}$$

This mechanism implies that the energy set free on formation of the covalent bond due to the participation of an unshared electron pair from the nucleophilic reagent Y : is sufficient for compensating the energy consumed for breaking the R—X bond. In order to fulfil the same function as the unshared electrons of the nucleophilic reagent Y : a pair of $\pi$ electrons from the aromatic sextet ought to be first localised at a certain carbon atom, a process which necessitates a large share of the resonance energy of benzene. A nucleophilic attack by the aromatic compound is hard to imagine in these conditions.

We are therefore obliged to conclude that the benzene ring of simple aromatic hydrocarbons can react only with very electrophilic reagents. Such electrophilic reagents are formed only under the influence of very strong Lewis acids, as are the catalysts used in the Friedel-Crafts reactions. A nucleophilic attack by the aromatic ring appears possible only when a strong electronrepelling substituent is present (see below the case of the phenolate anion).

The objections against mechanism A disappear however by admitting that the two ions $R^{\oplus}$ and $AlX_4^{\ominus}$ formed by the ionisation reaction remain united by electrostatic attraction under the form of an *ion pair*. Recent works on the kinetics of the solvolysis reactions[35,36] and on reactions of ionised compounds in polar media[37] plead in favour of this hypothesis by evidencing the part of ion pairs in such reactions. According to this mechanism (which will be denoted mechanism A′) an important step in the course of the reaction is constituted, just as in mechanism A, by the ionisation, that is by *the heterolytic breaking of a covalent bond*. An ion pair in a "solvent cage" is thus produced; its cation reacts with the aromatic compound without separating from the anion (brackets symbolise the cage of aromatic molecules).

---

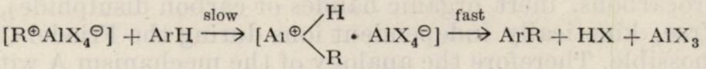
[34] C. K. INGOLD, Structure and Mechanism in organic Chemistry, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1953, p. 312.

[35] A. H. FAINBERG and S. WINSTEIN, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 2763, 2767, 2780 (1956).

[36] S. WINSTEIN and G.C. ROBINSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 169 (1958).

[37] E.D. HUGHES, C.K. INGOLD, S.F. MOK, S. PATAI and Y. POCKER, *J. Chem. Soc.*, **1957**, 1265.

$$RX + AlX_3 \overset{fast}{\rightleftarrows} \underset{I}{[R^{\oplus}AlX_4^{\ominus}]}$$



$$\underset{I}{[R^{\oplus}AlX_4^{\ominus}]} + ArH \xrightarrow{slow} \underset{II}{[Ar^{\oplus}\langle^{H}_{R} \cdot AlX_4^{\ominus}]} \xrightarrow{fast} ArR + HX + AlX_3$$

Owing to the reasons exposed above, the equilibrium leading to the formation of the ion pair I is considerably displaced to the left and the reaction is probably rapid. The slow rate-determining step is the conversion of the ion pair I into II by reaction with an ArH molecule from the solvent shell, i.e. a reaction in which a covalent bond $R-Ar-H^{\oplus}$ is formed. The collapse of complex II (an intermediate) leads to the final products ($AlX_3$ and HX are regenerated, because the $H^{\oplus}[AlX_4^{\ominus}]$ complex acid is unable of existence).

## ON THE EXISTENCE OF PRIMARY CARBONIUM IONS

In the well-known sequence of stability of simple carbonium ions: primary $<$ secondary $<$ tertiary, methyl and ethyl carbonium ions have the lowest stability. They do not appear as intermediates in the solvolysis reactions because of the possibility of an alternative SN2 mechanism which necessitates a lower activation energy than the ionisation (SN1) mechanism. A formal analogy with the SN2 mechanism, has cast doubt[38] on the apparition of such ions as intermediates in the Friedel-Crafts reaction, i.e. on the reaction of primary carbonium ions with $\pi$ electrons of the aromatic ring.

A reaction proceeding in conditions similar to those involved in the Friedel-Crafts reaction is the hydrogenation of organic halides by hydrogen transfer from a saturated hydrocarbon such as cyclohexane[39]:

$$RX + 2\,C_6H_{12} \xrightarrow{AlX_3} RH + HX + C_{12}H_{22}$$

It was proved[40] that the reaction proceeds by transfer of hydride anions from the saturated hydrocarbon to a carbonium ion $R^{\oplus}$. It was recently shown[41] that methyl bromide is converted by the above reaction into methane and neopentyl bromide into isopentane. No other mechanism seems possible for these reactions than a carbonium ion mechanism. In the former case, the $CH_3^{\oplus}$ ion is probably formed, and in the latter case the $(CH_3)_3CCH_2^{\oplus}$ ion which rearranges in the well-known manner, into the ion $(CH_3)_2C^{\oplus}CH_2CH_3$, which then extracts a hydride ion from the cyclohexane solvent.

---

[38] H.C. BROWN and K. LEROI NELSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 6292 (1953).

[39] C. D. NENITZESCU and C. N. IONESCU, *Liebigs Ann. Chem.*, **491**, 189 (1931).

[40] P. D. BARTLETT, F.E. CONDON and A. SCHNEIDER, *J. Amer. Chem. Soc.*, **66**, 1531 (1944).

[41] I. NECȘOIU, L. BÎRLĂDEANU and C.D. NENITZESCU. *Chem. and Ind.*, **1961**, 1753.

The fact that primary carbonium ions were not evidenced in electrophilic substitutions of saturated compounds, that is in reactions effected in protonic solvents or in polar aprotic solvents does not exclude the apparition of such ions under the form of ion pairs in reactions taking place in non-polar solvents.

## KINETICAL AND THERMODYNAMICAL CONTROL IN FRIEDEL-CRAFTS ALKYLATIONS

The well-known isomerisation of alkyl group during the Friedel-Crafts reaction is usually ascribed [5] to a rearrangement of the primary carbonium ion into a more stable secondary or tertiary ion by intramolecular transfer of hydride ion, e.g. :

$$CH_3 - CH_2 - CH_2^{\oplus} \longrightarrow CH_3 - CH^{\oplus} - CH_3$$

In the alkylation of benzene with *n*-propyl chloride in the presence of aluminium chloride, 60% *n*-propylbenzene and 40% isopropylbenzene are obtained at −6°, while at 35° the ratio of two isomers is reverted.[42,43] H. C. Brown [32] considers that this fact is an argument in favour of the displacement mechanism (B) at least in the formation of *n*-propylbenzene. However these facts may be interpreted so that the hydride transfer in the carbonium ion, although rapid, is not instantaneous, [44] therefore a part of the carbonium ions may react with the aromatic hydrocarbons *before* undergoing rearrangement. A support of this interpretation is afforded by the fact that mesitylene yields with *n*-propylbromide and aluminium bromide 91% *n*-propylmesitylene while benzene in the same conditions yields only 28% *n*-propylbenzene. [45] It is plausible that a more reactive hydrocarbon (which reacts more rapidly) can trap a larger amount of non-rearranged carbonium ions. These facts do not therefore exclude the ionic mechanism.

The situation is more complicated in the case of reactions proceeding in the presence of various alkylating agents and catalysts. Thus, on alkylating benzene with primary alcohols, such as *n*-propyl alcohol and neopentyl alcohol ($AlCl_3$) phenyl-alkanes with unchanged chains are obtained (primary carbon atom bonded to the phenyl group). This fact was considered as an argument supporting the displacement mechanism (B). Many

---

[42] W. N. IPATIEFF, H. PINES and L. SCHMERLING, *J. Org. Chem.*, **5**, 253 (1940).

[43] On the other hand, R.M. ROBERTS and D. SHIENGTHONG, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 732 (1960) find that between −18° and +80°, 34% *n*-propylbenzene and 66% isopropylbenzene are invariably formed.

[44] E. RENK and J.D. ROBERTS, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 878 (1961).

[45] CH. R. SMOOT and H.C. BROWN, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 6249 (1956).

indications may be found in the literature [5] for the formation of different reaction products between benzene and the same alkylating agent, when the catalyst is varied. Usually the least rearranged isomers are paradoxically formed when the catalysts are more active and the temperature is higher. Several examples of such "anomalous" reactions are shown in table 1.

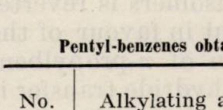
As it can be seen, some of these reactions contradict the principle that the isomerisation of the alkylating agent proceeds without any exception in the sense of maximum stability of the carbonium ion : primary → secondary, primary → tertiary or secondary → tertiary. In order to explain these "anomalies", the *ad hoc* hypothesis was advanced that an equilibrium between secondary and tertiary carbonium ions is established : the former ions appear in small equilibrium concentrations but react more rapidly because they are more energy-rich.[5] This hypothesis ought to be extended in order to explain the observed facts, also to the isomerisations tertiary ⇄ ⇄ primary and secondary ⇄ primary, and the picture would appear very doubtful.

In fact this is a rearrangement whose nature is wholly different from that admitted previously. It was recently proved [46] that besides isomerisations in the alkylating agent, before its reaction with the aromatic component, in certain conditions isomerisation of reaction products also takes place, i.e. in the phenyl-alkanes formed after the alkylation proper. Until now, it was not taken into account that the Friedel-Crafts alkylation leading to the formation of phenyl-alkanes is a kinetically controlled reac-

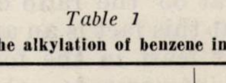
*Table 1*

**Pentyl-benzenes obtained in the alkylation of benzene in various reaction conditions**

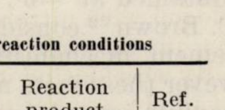
| No. | Alkylating agent | Catalyst | Temp. | Reaction product | Ref. |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Trimethylethylene | $H_2SO_4$ (96 %) | 5° | I | 47 |
| 2 | Trimethylethylene | HF | 0° | I | 48 |
| 3 | Isopropylethylene | $H_2SO_4$ (96 %) | 5° | I | 42 |
| 4 | Isopropylethylene | $AlCl_3$ | 5° | II | 42 |
| 5 | *tert*-Pentyl chloride | $FeCl_3$<br>$AlCl_3$ $CH_3NO_2$<br>HF | 20° | I | 49 |
| 6 | *tert*-Pentyl chloride | $AlCl_3$ | 0° | 85 % II<br>15 % I | 49 |
| 7 | Isopentyl bromide | $AlCl_3$ | 0° | 85 % II<br>15 % I | 49 |
| 8 | Isopentyl alcohol | $H_2SO_4$ (80 %) | 65° | I | 42 |
| 9 | Isopentyl ether | $BF_3$ | 150° | I | 50 |
| 10 | Neopentyl alcohol | $H_2SO_4$ (80 %) | 65° | I | 51 |
| 11 | Neopentyl chloride | $AlCl_3$ | 0° | II | 51 |
| 12 | Neopentyl alcohol | $AlCl_3$ | 80° | III | 51 |


$CH_3-C(CH_3)(C_6H_5)-CH_2-CH_3$

I


$CH_3-CH(CH_3)-CH(C_6H_5)-CH_3$

II

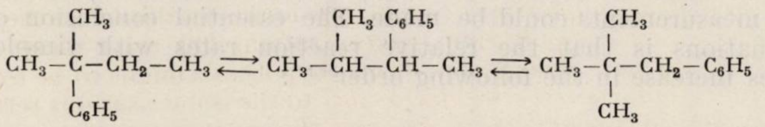

$CH_3-C(CH_3)_2-CH_2-C_6H_5$

III

tion, but the subsequent isomerisation of phenyl-alkanes is a thermodynamically controlled reaction, leading to the most stable isomer (which is not always identical with the phenyl-alkane formed from the most stable carbonium ion). The thermodynamically most stable isomers frequently contain the phenyl group attached to a primary carbon atom. It was thus shown that by prolonged heating with moist aluminium chloride the following isomerisation takes place[46, 52] :

$$\mathrm{CH_3 - CH(C_6H_5) - CH_3\ (3\,\%) \rightleftarrows CH_3 - CH_2 - CH_2 - C_6H_5\ (97\,\%)}$$

$$\mathrm{CH_3 - CH(C_6H_5) - CH_2 - CH_3 \rightleftarrows C_6H_5 - CH_2 - CH(CH_3)_2}$$



$$\mathrm{CH_3-\underset{C_6H_5}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-CH_2-CH_3 \rightleftarrows CH_3-\overset{CH_3}{\overset{|}{CH}}-\overset{C_6H_5}{\overset{|}{CH}}-CH_3 \rightleftarrows CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-CH_2-C_6H_5}$$

These equilibration reactions proceed through a mechanism which was first discovered in the case of saturated hydrocarbons [53] and is well-founded experimentally in that field. [54]

On the basis of these new conceptions, "anomalous" reactions from table 1 may be thus explained [55] : the only catalysts able to isomerise phenyl-alkanes or alkanes (owing to the fact that they are able to extract hydride ions from saturated hydrocarbons) are water-activated aluminium chloride, aluminium bromide and a few other metallic halides. The other catalysts mentioned in the table, including aluminium chloride complexed with nitromethane, only cause the kinetically controlled isomerisation in the alkylating agent.

By elucidating the mechanism of these isomerisations, an obscure aspect of the aromatic alkylation has finally been clarified.

## KINETICS OF THE FRIEDEL-CRAFTS REACTION

Kinetical measurements of the Friedel-Crafts reaction are difficult because the commonest catalyst, aluminium chloride, is insoluble in the usual solvents, so that the reaction is heterogeneous on the surface of the

---

[46] C. D. Nenitzescu, I. Necşoiu, A. Glatz and M. Zalman, *Chem. Ber.*, **92**, 10, (1959); C.D. Nenitzescu, *Experientia*, **16**, 332 (1960).

[47] V. N. Ipatieff, H. Pines and L. Schmerling, *J.Amer. Chem. Soc.*, **60**, 353 (1938).

[48] J. H. Simons and S. Archer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **60**, 2952 (1938).

[49] L. Schmerling and J. P. West, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 1917 (1954).

[50] M. J. O'Connor and F.J. Sowa, *J. Amer. Chem. Soc.*, **60**, 125 (1938).

[51] H. Pines, L. Schmerling and V.N. Ipatieff, *J. Amer. Chem. Soc.*, **62**, 2901 (1940).

[52] R. M. Roberts, Y. W. Han, C. H. Schmid and D.A. Davis, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 640 (1959); R.M. Roberts, S. G. Brandenberger and S. G. Panayidis, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 2507 (1958).

[53] C. D. Nenitzescu and I. P. Cantuniari, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **66**, 1097 (1933).

[54] C. D. Nenitzescu, M. Avram and E. Sliam, *Bull. Soc. chim. France*, **1955**, 1266, and other references therein.

[55] C. D. Nenitzescu, *Rev. Chim. (Acad. R.P.R.)*, **7**, 349 (1962).

catalyst, or inside liquid complexes, whose nature is incompletely known, formed between the catalyst and reagents or reaction products. Furthermore, during the alkylation of benzene, along with monosubstituted reaction products di- and polysubstituted reaction products are also formed and each of these consecutive reactions has its own reaction rate.

These difficulties were partly eliminated by H. C. Brown and his co-workers either by using as solvent nitrobenzene (which dissolves aluminium chloride under the form of an easily dissociable complex) or by working with aluminium bromide or gallium halides which are more easily soluble in inert solvents such as 1,2,4-trichlorobenzene. Thus relatively precise measurements could be made. The essential conclusion of these determinations is that the relative reaction rates with simple alkyl bromides increase in the following order[56,57]:

| | $CH_3Br$ | $CH_3CH_2Br$ | $(CH_3)_2CHBr$ | $(CH_3)_3CBr$ |
|---|---|---|---|---|
| $\frac{k_{CH_3Br}}{k_{RBr}}$ | 1 | 57 | $\sim 2500$ | $\sim 10^5 - 10^6$ |

This is just the reactivity sequence of the same alkyl bromides in their solvolytic reactions with unimolecular (SN1)[58] mechanism and it corresponds to increasing stability of the carbonium ions with branching: $CH_3^{\oplus} < CH_3CH_2^{\oplus} < (CH_3)_2CH^{\oplus} \ll (CH_3)_3C^{\oplus}$. It seems logical to conclude that the rate determining step involves the formation of carbonium ions just as in nucleophilic substitution with SN1 mechanism. For kinetical measurements (in nitrobenzene with aluminium chloride at 25°) substituted benzyl chlorides are very suitable because they are less reactive than alkyl bromides. H. C. Brown and his co-workers found in this case the following sequence of increasing reaction rates[32]:

$$p\text{-}O_2NC_6H_4CH_2Cl < 3,4\text{-}Cl_2C_6H_3CH_2Cl \ll C_6H_5CH_2Cl$$

This sequence is the same as that found in SN1-type solvolytic reactions (cf. table 2 and ref. 67).

By employing inert solvents and by varying the aromatic component, the above authors found a parallelism between increasing reaction rate and basicity of the hydrocarbon:

$$ClC_6H_5 < C_6H_6 < CH_3C_6H_5 < m\text{-}(CH_3)_2\,C_6H_4$$

It is thus perfectly clear, as it had been long supposed qualitatively, that in the rate determining step the aromatic component also takes part.

---

[56] H. JUNGK, CH. R. SMOOT and H. C. BROWN, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 2185 (1956).

[57] CH. R. SMOOT and H.C. BROWN, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 6245 (1956).

[58] Cf. literature cited in A. STREITWIESER, *Chem. Rev.*, **56**, 573 (1956) namely at pages 584 and 615.

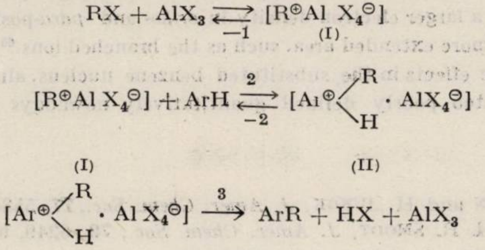
The overall reaction is of third order, that is of first orders in the benzyl halide, aluminium halide and aromatic component respectively, leading, after H. C. Brown,[32] to the overall expression :

$$v = k\,[\mathrm{RCl}]\,[\mathrm{AlCl_3}]\,[\mathrm{ArH}]$$

These kinetical measurements preclude the apparition in the rate-determining step of free carbonium ions $R^{\oplus}$. Indeed, should the rate-determining step involve a dissociation of the organic halide leading to free carbonium ions, the reaction rate ought to be proportional to $\sqrt{[RX][AlX_3]}$. Should the rate-determining step involve only the formation of the $R^{\oplus}$ carbonium ion, then the reaction rate ought not to depend on the nature and concentration of the aromatic component. Both these expectations are contradicted by experimental facts. If, on the other hand, the reaction of the free carbonium ion $R^{\oplus}$ with the aromatic component would be the rate-determining step, then the ratio of *meta*/*para* isomers on alkylating a monosubstituted benzene derivative with RCl, RBr and RJ ought to remain unchanged, and the reaction rate ought not to depend on the nature of the halogen. This is again contradicted by the observed facts.[59] Reaction mechanism A can therefore be rejected.

The only logical conclusion which can be drawn from kinetic measurements is that the organic halide and the aluminium halide yield, by a rapid reversible reaction, an unstable intermediate which reacts with the aromatic component in the rate determining step. Of course the kinetics give no indication on the nature of this intermediate ; it could be a "covalent complex" (mechanism B) or an ion pair (mechanism A′).

Mechanism A′ is based on the following premises : *a.* the ionisation of the organic halide, i.e. the breaking of a covalent bond, contributes efficiently in the rate-determining step ; *b.* the cation of the ion pair thus formed (I) reacts with the aromatic component leading to a different ion pair (II) (σ complex) ; *c.* the collapse of the latter ion pair yields the reaction product.[60] This course of the reaction may be represented by the following equations :



$$\mathrm{RX} + \mathrm{AlX_3} \underset{-1}{\overset{1}{\rightleftarrows}} \underset{\text{(I)}}{[\mathrm{R^{\oplus}Al\,X_4^{\ominus}}]}$$

$$\underset{\text{(I)}}{[\mathrm{R^{\oplus}Al\,X_4^{\ominus}}]} + \mathrm{ArH} \underset{-2}{\overset{2}{\rightleftarrows}} \underset{\text{(II)}}{\left[\mathrm{Ar^{\oplus}}\!\begin{smallmatrix}\mathrm{R}\\ \mathrm{H}\end{smallmatrix} \cdot \mathrm{AlX_4^{\ominus}}\right]}$$

$$\left[\mathrm{Ar^{\oplus}}\!\begin{smallmatrix}\mathrm{R}\\ \mathrm{H}\end{smallmatrix} \cdot \mathrm{Al\,X_4^{\ominus}}\right] \xrightarrow{3} \mathrm{ArR} + \mathrm{HX} + \mathrm{AlX_3}$$

---

[59] H. C. **Brown** and H. **Jungk**, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 5584 (1955).

[60] Other cases are known when a bimolecular reaction between rapidly formed carbonium ions and a nucleophilic reagent is the rate-determining step (mechanism $S_N2C^{\oplus}$) ; E. **Gelles**, E.D. **Hughes** and C.K. **Ingold**, *J. Chem. Soc.*, **1954**, 2918.

As it was mentioned before, the testing of such a mechanism by kinetical measurements involves considerable experimental difficulties, due to the sensitivity of the catalyst towards atmospheric moisture and to its insolubility which leads one to have recourse to unusual solvents. Secondly, various kinetic complications arise owing to molecular association of aluminium halide molecule. All these considerations prompted us to seek a simpler model of the Friedel-Crafts alkylation. Such a model seems to be the alkylation of the aromatic nucleus catalysed by protonic acids, which is described in the following.

In several papers, H.C. Brown and his co-workers[61] tried to decide between the displacement (B) and ionic mechanism (A) by determining the selectivity of various alkyl halides and their reactions with aromatic hydrocarbons possessing different reactivity (benzene or toluene) or by determining the *meta* and *para* ratios in toluene. The initial assumption was that an electrophilic reagent must be the least selective, the largest its electrophilic capacity is. In the series of carbonium ions, the selectivity ought therefore to increase in the sequence : $CH_3^{\oplus} < CH_3CH_2^{\oplus} < (CH_3)_2CH^{\oplus} < (CH_3)_3C^{\oplus}$, while kinetical determinations effected on the reactions of the respective alkyl bromides indicated the inverse sequence. This variance was attributed to the increased ability of the C—Br bond in branched alkyl bromides to bear a positive charge in the transition state. The nucleophilic contribution of the aromatic hydrocarbon would therefore become less important, the more pronounced the ionic character of the carbon bromide bond is.

In this respect it can be noticed that the selectivity differences observed are small and they cannot disprove the large rate differences measured with alkyl groups of different branching degree which clearly indicate, as shown above, the essentially ionic character of the reaction mechanism. Next, undoubtedly, the selectivity is a complex phenomenon resulted by superposition of several effects. Generally, in appreciating the orientation of aromatic substitution, only static (polarisation) effects are taken into account, which are determined by substituents in the aromatic compound in its fundamental state, while the dynamic (polarisability) effect produced by the electrophilic reagent on the aromatic component in the transition state is neglected. This deficiency of the present theory was repeatedly mentioned.[62, 63, 64]

It is very plausible that an ion with the charge concentrated on one atom such as the $CH_3^{\oplus}$ ion, could induce on the aromatic hydrocarbon a stronger polarisability effect $(+I_d)$, i.e. it could determine a larger electron density in *ortho*- and *para*-positions than ions with the charge diffused on a more extended area, such as the branched ions.[65] We are led to the conclusion that electronic effects in the substituted benzene nucleus, although qualitatively well understood, are still too poorly defined quantitatively nowadays in order to serve in fine determinations.

---

[61] H. C. BROWN and H. JUNGK, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 5584 (1955) ; **78**, 2182 (1956) ; H.C. BROWN and CH. R. SMOOT, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 6249, 6255 (1956).

[62] W. A. WATERS, *J. Chem. Soc.*, **1948**, 727.

[63] s. quotation 34, p. 252.

[64] "A molecule has the power to evoke conjugative response to electrondemand at the reaction centre", P.B.D. DE LA MARE and J.M. MAXWELL, *Chem. and Ind.*, **1961**, 554.

[65] D. BETHELL and V. GOLD, *Quart. Rev.*, **12**, 175 (1958).

## FRIEDEL-CRAFTS REACTIONS CATALYSED BY PROTONIC ACIDS

As Z. Földi [66] first observed, benzyl benzenesulphonate reacts with excess benzene at 80°, yielding diphenylmethane and benzenesulphonic acid :

$$C_6H_5CH_2\cdot O\cdot O_2SC_6H_5 + C_6H_6 \longrightarrow C_6H_5CH_2C_6H_5 + C_6H_5SO_3H$$

The reaction proceeds with practically quantitative yield ; it does not present many of the difficulties inherent in working with aluminium halides and was therefore chosen as a model for the kinetical study of the Friedel-Crafts reaction.[67] The reaction was used also in preparative purposes [68] and applied to secondary and even primary benzenesulphonates.[69]

The kinetical study [67] showed that the reaction, which apparently proceeds spontaneously, is in fact catalysed by the benzenesulphonic acid formed in the reaction (selfcatalysed reaction). The reaction is inhibited by ethers and other bases and is accelerated by benzenesulphonic acid (which in anhydrous state is soluble in benzene and in other aromatic hydrocarbons) without sulphonating them. The reaction is rigorously first order in the benzenesulphonate and second order in benzenesulphonic acid.

For the kinetics of the Földi reaction, in excess of hydrocarbon as solvent the following expression is therefore valid :

$$v = k\,[C_6H_5CH_2\cdot O\cdot O_2SC_6H_5]\,[C_6H_5SO_3H]^2$$

The remarkable bimolecularity of the acid catalyst in reactions of such type is general, because the same type of kinetics was found in the aromatic alkylation with benzyl fluorides, chlorides and bromides under the action of benzenesulphonic acid in hydrocarbon media.[70, 71] Special determinations made in order to establish the influence of association on the rate equation, showed that the observed deviations, namely the decrease of the apparent specific rate with increasing concentration of benzyl benzenesulphonate, may be quantitatively and exactly explained by the association of this ester with benzenesulphonic acid.[72]

The aromatic hydrocarbon takes also part in the reaction because, in comparable conditions in excess benzene, toluene and *m*-xylene, the reaction rate increases in the ratios : 1 : 2.6 : 6.7.

---

[66] Z. Földi, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **61**, 1609 (1928).

[67] C. D. Nenitzescu, S. Tzitzeica and V. Ioan, *Comunicările Acad. R.P.R.*, **4**, 739 (1954); *Bull. Soc. chim. France*, **1955**, 1272.

[68] W. J. Hickinbottom, N. W. Rogers and N.G. Rule, *Chem. and Ind.*, **19**, 539 (1955); W.J. Hickinbottom, *J. Chem. Soc.*, **1957**, 4124; N. G. Rule and W.J. Hickinbottom, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 2509, 2517; M. S. Grant and W.J. Hickinbottom, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 2513, 2520.

[69] C. D. Nenitzescu, V. Ioan and L. Teodorescu, *Chem. Ber.*, **90**, 585 (1957).

[70] C. D. Nenitzescu, S. Tzitzeica and V. Ioan, *Bull. Soc. chim. France*, **1955**, 1279.

[71] V. Ioan, L. Teodorescu, S. Tzitzeica and C. D. Nenitzescu, *Studii şi Cercetări Chim. (Acad. R.P.R.)*, **7**, 345, 355 (1959).

[72] V. Ioan, D. Sandulescu, S. Tzitzeica and C. D. Nenitzescu, *Tetrahedron*, **19**, 335 (1963).

Kinetical measurements effected with substituted benzyl benzenesulphonates led to the results presented in table 2.[67] The Hammett constant of this reaction is $\rho = -4 \cdot 17$ (50°).

*Table 2*

**Rate constants, activation energies and entropies in the reactions of substituted benzyl benzenesulphonates with benzene (50° in benzene)**

| Substituent X in $XC_6H_4CH_2O \cdot O_2SC_6H_5$ | $k.10^2$ $l^2.mole^{-2}.sec^{-1}$ | $E$ kcal. $mole^{-1}$ | $\Delta S^{\neq}$ cal.$mole^{-1}$.$grade^{-1}$ |
|---|---|---|---|
| $m$-$NO_2$ | 0.016 | 24.9 | − 0.78 |
| $p$-Cl | 6.99 | 14.9 | −19.9 |
| H | 14.1 | 6.8 | −43 6 |
| $p$-$CH_3$ | 96.7 | 3.9 | −48.7 |

As it may be seen, electron-attracting substituents decrease, while the electron-repelling methyl group increases the reaction rate, in agreement with the anticipated effect of destabilisation and stabilisation respectively of carbonium ions. The enormous decrease of the activation energy on the introduction of the methyl group is partially compensated by the large decrease of the activation entropy. A negative activation entropy indicates ionisation accompanied by the fixation of solvent (BsOH) molecules in a structured and rigid transition state. The same indications are given by the negative and large $\rho$ constant. Since the contribution of the aromatic component in all these reactions is the same, the conclusion which may be drawn from these facts is that the rate-determining step in these reactions characterised by clean kinetics is the ionisation, i.e. break of the covalent bond.

In the reaction of substituted benzyl halides with benzene, catalysed by aluminium chloride, Brown and Grayson[32, 33] found the constant $\rho = -4.90$ and the following sequence of reaction rates on the substituents in the nucleus:

$$H > p\text{-}Cl > 3,4\text{-}Cl_2 > p\text{-}NO_2 .$$

The analogy between these two reactions is evident, hence their mechanism must be similar. The Földi reaction is a good model for the study of the Friedel-Crafts aromatic alkylation.

Interesting comparisons between aliphatic nucleophilic substitutions described in the literature may be made. In a typical SN2 reaction, the reaction rates (in the displacement of halogen from benzyl halides by iodide anions in anhydrous acetone) decrease in the following sequence.[73]

$$p\text{-}NO_2 > m\text{-}NO_2 > p\text{-}Cl > m\text{-}Cl > H \quad (\rho = +0 \cdot 78).$$

A closely related sequence is observed in the reactions of benzyl fluorides[74] (with ethoxide in ethanol; $\rho = +0.74$).

On the contrary, in reactions with SN1 mechanism the order is reversed; e.g. in the hydrolysis of substituted benzyl chlorides (in aqueous acetone)[73]:

$$p\text{-}CH_3 > H > p\text{-}Cl > m\text{-}Cl > m\text{-}NO_2 > p\text{-}NO_2 \quad (\rho = -1 \cdot 87)$$

---

[73] G. M. BENNETT and B. JONES, *J. Chem. Soc.*, **1935**, 1815.

[74] W. T. MILLER and J. BERNSTEIN, *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 3600 (1948).

The same sequence is found in the hydrolysis (in aqueous acetone) of substituted benzyl toluenesulphonates ($\rho = -2.2$).[75]

It is evident that the alkylation of benzene with benzyl arylsulphonates and the Friedel-Crafts reaction have a similar kinetics with the reactions of benzyl halides which possess SN1 mechanism. These reactions have a thoroughly different kinetics from the reactions possessing SN2 mechanism of the same halides.

As mentioned above, should the rate-determining step involve only the formation of the carbonium ion $R^{\oplus}$ then the reaction rate ought to be independent on the nature of the aromatic hydrocarbon (when it is used as solvent) and on its concentration (when an inert solvent is employed). Preliminary attempts showed that this hypothesis is disproved. We must therefore admit that the aromatic hydrocarbon enters the rate-determining step. Preliminary experiments also showed that the concentration of the aromatic hydrocarbon does not enter the rate-determining step in the first power, as it seems to be the case in the aromatic alkylation catalysed by aluminium chloride.[32, 33]

Any theory of aromatic alkylation must take into account the following facts :

(1) The existence of free carbonium ions $R^{\oplus}$ and of the corresponding anions in solvents such as hydrocarbons or dichloroethane, which are not able to solvate these ions, is impossible.

(2) A dissociation of the alkylating agent into ions is impossible without the active contribution of molecular species which should play the same role concerning the solvation of these ions as the molecules of solvent in reactions with SN1 mechanism taking place in solvents able of solvation.

On the basis of these facts a theory of the aromatic alkylation was advanced[76] which rests on the following premises :

(1) The ionisation of the alkylating agent does not go beyond the stage named by Winstein[77] "intimate ion pairs". These ion pairs remain wrapped in cages of solvent molecules which are not able to solvate the ions but may take part in the reaction.

(2) Both the cation and the anion resulted from the ionisation of benzenesulphonic esters are each solvated with one molecule of benzenesulphonic acid. This explains the fact that *two* molecules of benzenesulphonic acid are involved in the reaction. This also explains the large decrease of activation entropy. In the pair of cation and anion each solvated with one molecule of benzenesulphonic acid, the two components have fixed rigid positions, a fact which determines the considerable decrease of the movement freedom of dissolved species.

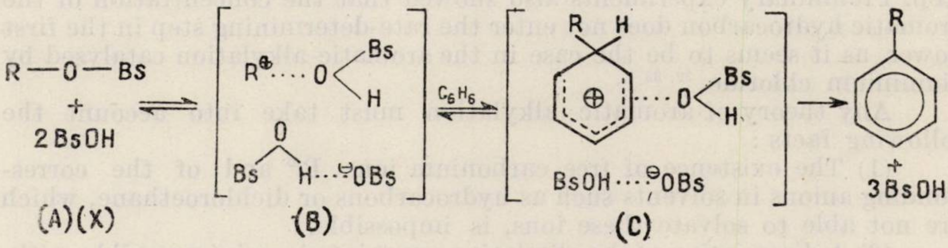
On the basis of these new conceptions, from one molecule of benzenesulphonic ester and two molecules of benzenesulphonic acid, an ion pair is formed, wherein each ion is bound to one molecule of acid and where the ion pair is included in a cage of solvent molecules (symbolised by brackets). The cation of this ion pair reacts with a molecule of the aromatic hydrocarbon from the solvent cage leading to a new ion pair whose cation is a σ complex of the same type as that proposed by Wheland for electrophilic aromatic substitutions. Both these types of ion pairs are shortlived intermediates, which last however long enough in comparison with a molecular collision. The formation of the first intermediate (B) as well as its reaction with the aromatic hydrocarbon leading to the second intermediate (C), both necessitate activation energies. The collapse of the latter intermediate leads to reaction products :

---

[75] J. K. Kochi and G.S. Hammond, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 3445 (1953).

[76] V. Ioan, D. Sandulescu, S. Tzitzeica and C. D. Nenitzescu, *Tetrahedron*, **19**, 323 (1963).

[77] S. Winstein, E. Clippinger, A. H. Fainberg, R. Heck and G. C. Robinson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 328 (1956).



It is evident that in the rate expression of the overall reaction, the equilibrium constants of the two reversible reactions must be included. This allows an interpretation of the differences in reactivity found in experiments with various alkylating agents and with various hydrocarbons.

The proposed reaction mechanism may be schematically represented by the following successive reactions, in which A is the benzenesulphonic ester, R—O—Bs, X is the benzenesulphonic acid BsOH and H is the hydrocarbon, while B and C are the ion pairs mentioned above :

$$A + 2X \underset{-1}{\overset{1}{\rightleftarrows}} B \qquad \text{(I)}$$

$$B + H \underset{-2}{\overset{2}{\rightleftarrows}} C \qquad \text{(II)}$$

$$C \overset{3}{\longrightarrow} \text{reaction products} \qquad \text{(III)}$$

The kinetical equation was established on the basis that the B and C intermediates are quasistationary.

$$\frac{\mathrm{d}b}{\mathrm{d}t} = k_1ax^2 - k_{-1}\,b - k_2bh + k_{-2}c = 0$$

$$\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}t} = k_2bh - k_{-2}c - k_3c = 0$$

The concentrations corresponding to the stationary state will be therefore :

$$b = \frac{k_1(k_{-2} + k_3)ax^2}{(k_{-2} + k_3)(k_{-1} + k_2h) - k_{-2}k_2h}$$

$$c = \frac{k_1k_2ax^2h}{(k_{-2} + k_3)(k_{-1} + k_2h) - k_{-2}k_2h}$$

and the overall rate equation will be :

$$v = -\frac{\mathrm{d}h}{\mathrm{d}t} = k_3c = k_1k_2k_3\frac{ax^2h}{(k_{-2} + k_3)(k_{-1} + k_2h) - k_{-2}k_2h}. \qquad (1)$$

The form of this equation shows that the reaction rate is a hyperbolic function on the concentration $h$ of the aromatic hydrocarbon. By denoting the initial concentrations of ester, acid and hydrocarbon with $a_0$, $x_0$ and $h_0$ respectively and by taking into account that $a + x = a_0 + x_0$ and $h + x = h_0 + x_0$, the concentrations at time $t$ will be given by :

$$a = a_0 + x_0 - x = A_0 - x$$

$$h = h_0 + x_0 - x = H_0 - x$$

and equation (1) can be more simply represented by :

$$v = -\frac{\mathrm{d}h}{\mathrm{d}t} = \frac{ax^2h}{p + sh} = \frac{(A_0 - x)(H_0 - x)x^2}{p + s(H_0 - x)} \qquad (2)$$

in which $p = \dfrac{1}{K_1K_2k_3} + \dfrac{1}{K_1k_2}$ and $s = \dfrac{1}{k_1}$.

The equilibrium constants of the equations I and II are $K_1$ and $K_2$ respectively.

An examination of equation (2) shows that when $sh \ll p$, the rate equation takes the form of a fourth order equation and is therefore of the first order in the hydrocarbon. This case corresponds to a very high $k_1$ constant in schemes I—III. When $sh \gg p$, the rate equation is of third order (and of zero order in the hydrocarbon) and corresponds to the equation used in previous investigations.[67]

In order to test experimentally equation (2) this was integrated and reaction rate measurements were performed in the case when the hydrocarbon was mesitylene and pentamethylbenzene, the esters were *p*-chloro- and *m*-nitro-benzylbenzene-sulphonate, while the solvent was dichloroethane. Satisfactory agreement was found between experimental and calculated data.

As mentioned above, the overall kinetic equation of the alkylation reaction exposed previously accounts well for the first order in the hydrocarbon, as was observed by Brown and Grayson,[32, 33] because when $sh \ll p$ the term containing the concentration of the hydrocarbon disappears from the denominator of the rate equation. This condition is fulfilled in the case of active alkylating agents such as those used by Brown, or in the case of high reaction temperatures, because the increase of the $k_1$ constant with temperature is much more pronounced than the increase of other constants. The equation established on the basis of the above mechanism is therefore a generalised form of the equation established by Brown on the basis of a different mechanism for the aromatic alkylation catalysed by aluminium chloride. The Brown equation corresponds in fact to the limiting case presented above. The mechanism involving ion pairs in solvent cage may be considered as proved at least in the alkylation by benzyl benzenesulphonate and is probably valid also for the common alkylation catalysed by aluminium chloride.

It is worth mentioning that an equation analogous to (1) containing a hyperbolic relation between the reaction rate and the concentration of the hydrocarbon has been previously proposed on the basis of a different mechanism without experimental tests for the alkylation of toluene with tertiary butyl chloride.[78]

It can be further mentioned that the alkylation of benzene by benzyl halides is also catalysed by benzenesulphonic acid [71]. Relative reaction rates (at 50°) vary for benzyl bromide, chloride and fluoride in the ratios $1 : 6.7 : \sim 10^5$. This sequence is just the reverse of that observed with the same halides in nucleophilic reactions of SN2 type.[79] The much higher basicity or nucleophilicity of fluorine towards proton donors, assisted perhaps by the pronounced tendency of this atom to form hydrogen bonds. A preliminary equilibrium of the form :

$$R - F + BsOH \rightleftarrows R - F^{\oplus} - HOBs^{\ominus} \longrightarrow R^{\oplus}OBs^{\ominus} + HF$$

is not excluded.

## INFLUENCE OF THE STABILITY OF CARBONIUM ION AND OF THE REACTIVITY OF THE AROMATIC COMPONENT

After the recognition, due especially to works by H. C. Brown, that in the rate-determining step of the Friedel-Crafts reaction both the electrophilic and the aromatic component are taking part, it would be interesting to analyse the effects caused by varying the reactivities of the two reagents. Unfortunately systematic studies do not appear to have been made in this field and kinetic data are almost completely lacking. We confine ourselves therefore to examining qualitatively a restricted number of cases.

First, reactions of Friedel-Crafts type proceeding apparently in the absence of the catalyst will be mentioned. Thus benzyl chloride alkylates mesitylene, diphenylmethane, naphtalene, anthracene and anisole by simple heating to 180°.[80] Similarly reacts also benzoyl chloride. Methyl chloride does not alkylate benzene in the absence of the catalysts even at 600°. It is evident that only alkylating agents which are able to yield carbonium ions stabilised by conjugation can react in this way. Phenol, which is more reactive than the previously mentioned aromatic hydrocarbons, condenses with tertiary butyl chloride without any catalyst intentionally added at temperatures as low as 50—60°.[81] In fact reactions of this type are catalysed by hydrogen chloride initially evolved in small amounts from the halide and then appearing as a reaction product. The part played by hydrogen chloride in the ionisation preceding the rearrangement of camphene hydrochloride was brilliantly demonstrated by Bartlett and Pöckel.[82] It is not unsound to admit that in the rate-determining step of the apparently uncatalysed Friedel-Crafts reactions, two molecules of hydrogen chloride are involved, the second molecule being necessary in order to solvate the chloride anion which is produced simultaneously with chloronium salt :

---

[78] J. W. SPRAUER and J.H. SIMONS, *J. Amer. Chem. Soc.*, **64**, 648 (1942).

[79] N. B. CHAPMAN and J. L. LEVY, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 1673; K. A. COOPER and E. D. HUGHES, *J. Chem. Soc.*, **1937**, 1183; C. G. SWAIN and C. B. SCOTT, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 246 (1953).

[80] C. D. NENITZESCU, D. A., ISĂCESCU and C. N. IONESCU, *Liebigs Ann. Chem.*, **491**, 210 (1931).

$$R-Cl + 2HCl \rightleftarrows [(R-Cl^{\oplus} - H)(ClHCl^{\ominus})]$$

The chloromethylation reaction of the aromatic nucleus by formaldehyde and hydrogen chloride as well as the Prins and Mannich reactions are possible owing to the stabilization of the ionic charge by the contribution of unshared electrons from adjacent heteroatoms :

$$CH_2 = O + H^{\oplus} \longrightarrow CH_2 = O^{\oplus} - H \longleftrightarrow \overset{\oplus}{C}H_2 - O - H$$

respectively :

$$CH_2 = \overset{\oplus}{N}R_2 \longleftrightarrow \overset{\oplus}{C}H_2-\ddot{N}R_2$$

Unlike typical Friedel-Crafts reactions in which carbonium ions appear, as outlined above, only under the form of "intimate ion pairs" in the present cases they appear very probably under the form of "solvent separated ion pairs".

A too advanced stabilization of the carbonium ion has an unfavourable effect on the alkylation reaction. A classical example is the impossibility to obtain tetraphenyl-methane by benzene alkylation with triphenyl-chloro-methane (and $AlCl_3$). The more reactive phenol and aniline can however be normally alkylated by triphenyl-carbinol, in the presence of acids, and *p*-substituted derivatives of the tetraphenyl-methane are obtained.[83, 84]

In all reactions so far discussed, the essential moment in the rate-determining step involves the formation of a carbonium ion by an ionisation catalysed by Lewis acids or protonic acids which in some cases may be weak acids. The reaction takes place by electrophilic attack of the cation on the aromatic component. Its reactivity influences only as a secondary effect the reaction rate. A few cases are known in which we are obliged to admit a nucleophilic attack of the aromatic component on the alkylating agent. Such a case is the alkylation of simple phenols in alkaline solutions or without catalysts (i.e. catalysis by hydrogen chloride) with optically active α-phenylethylchloride. By employing phenol and 2,6-xylenol, Hart and co-workers[85] obtained *para* substituted products with pronounced retention of optical activity and inversion of configuration at the asymmetric carbon atom. These are distinct signs of a displacement reaction with bimolecular mechanism. The similar alkylation in *ortho* position proceeds with retention of configuration; this was plausibly explained by solvation of the chloride anion which is being eliminated, by the hydrogen from the phenolic hydroxyl group (mechanism SNi):

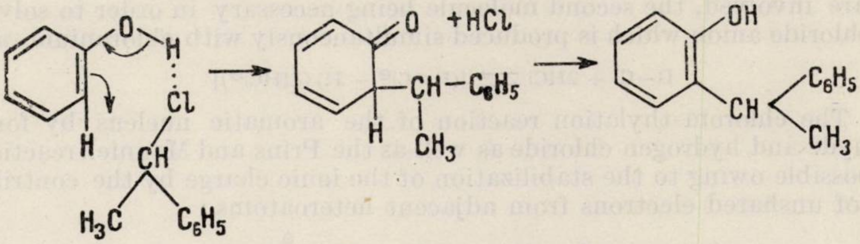
---

[81] J. H. SIMONS and H. HART, *J. Amer. Chem. Soc.*, **66**, 1309 (1944); H. HART and W. G. VOSBURGH, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 4983 (1951).

[82] P.D. BARTLETT and J. PÖCKEL, *J. Amer. Chem. Soc.*, **60**, 1585 (1938).

[83] A. BAEYER, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **35**, 3018 (1902); G.J. FONKEN, *J. Org. Chem.*, **28**, 1909 (1963).

[84] D. R. BOYD and D.V. HARDY, *J. Chem. Soc.*, **1928**, 630; D. V. HARDY, *J. Chem. Soc.*, **1929**, 1000; H. HART, F.A. CASSIS, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 1634 (1954).



In the normal Friedel-Crafts alkylation it is well established[86] that optically active alkylating agents lead to practically totally racemised products.

In the same group of reactions occurring by nucleophilic attack of the aromatic component on the alkylating agent we can include the Kolbe synthesis proceeding by nucleophilic attack of a phenolate anion on carbon dioxide. Owing to the high temperature, the reaction reaches thermodynamic equilibrium. When the cations $K^{\oplus}$, $Rb^{\oplus}$ and $Cs^{\oplus}$ unable of chelation are employed, the corresponding salts of *p*-hydroxybenzoic acid are formed, i.e. the thermodynamically most stable isomers. In the presence of $Li^{\oplus}$ and $Na^{\oplus}$ ions which may chelate with the phenolic oxygen and an oxygen atom of the carboxyl group which is being introduced, salicylic acid results.

We can conclude from the above discussion that nucleophilic attack of the aromatic component takes place only in exceptional cases which are very different from the normal ones in the Friedel-Crafts aromatic alkylation.

In the present stage of our knowledge, the Friedel-Crafts aromatic alkylation appears as a complex process which presents many analogies with other aromatic electrophilic substitutions, namely nitration and bromination. The rate-determining step is, just as in these two reactions, the formation of a reactive electrophilic intermediate i.e. a carbonium ion which, as a result of the necessity to employ reaction media which are practically devoid of solvating ability, remains united with its anion under the form of an ion pair. This leads to the observed kinetic complications, which are partly explained at present. These are also due to the fact that the reaction between the carbonium ion and the aromatic component proceeds with a rate comparable to that of the formation of this carbonium ion, just as in some nitration reactions, and much differently from the nucleophilic substitution of the saturated carbon (SN1). The analogy which is sometimes invoked between SN1 and SN2 reactions and the Friedel-Crafts aromatic alkylation is of little use for elucidating the mechanism of the latter reaction.

---

[85] H. HART and H.S. ELEUTERIO, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 516, 519 (1954); H. HART, W. L. SPIELTHOFF and H. S. ELEUTERIO, *J. Amer. Chem Soc.*, **76**, 4547 (1954).

[86] Benzene alkylation with optically active $CH_3CH(OCH_3)CH_2CH_3$ and $BF_3$, takes place with a lost of 99 % of the optical activity, an indubitable sign for the intermediate carbonium ions; R. L. BURWELL, L. M. ELKIN and A. D. SHIELDS, *J. Amer. Chem Soc.*, **74**, 4570 (1952). By the benzene alkylation with (+)-2-butanol and $AlCl_3$, completely racemized sec.-butyl-benzene is obtained, C.C. PRICE and M. LUND, *J. Amer. Chem. Soc.*, **62**, 3105 (1940).

Revue Roumaine de Chimie, **9**, 29 — 32 (1964)

# VIBRATIONAL SPECTRA AND STRUCTURE OF COPPER AND SILVER THIOSULPHATE COMPLEXES

I. G. MURGULESCU, V. E. SAHINI, M. SEGAL and M. DAMASCHIN

Centre of Physical Chemistry of the Academy of the R.P.R., Bucharest, 9,
Strada Dumbrava Roşie, 23

*Received 24 December 1963*

The vibrational spectra of the following thiosulphate complexes: $Na[AgS_2O_3].H_2O$; $Na[CuS_2O_3].H_2O$; $Na_3[Ag(S_2O_3)_2].2H_2O$; $Na_3[Cu(S_2O_3)_2].2H_2O$; $Ba_3[Ag(S_2O_3)_2]_2$ and $Ba_3[Cu(S_2O_3)_2]_2$ are communicated. The results which have been obtained are discussed, the experimental material available making it very probable that the point group $C_{3v}$ of the free anion $S_2O_3^{2-}$ is conserved in all complexes, the coordinative bond being formed along the $C_3$ axis of the anion.

## INTRODUCTION

The vibrational spectra of some simple thiosulphates were previously communicated in several papers.[1–4] The results of these investigations proved that the thiosulphuric anion has a tetrahedric structure, belonging to point group $C_{3v}$. Gerding[4] discussed this problem largely, referring to another previously proposed plane structure (point group $C_{2v}$). The tetrahedric structure of this anion was subsequently proved by means of X-ray analysis.[5]

The influence of the coordination upon the symmetry and structure of the $S_2O_3^{2-}$ anion was not studied in detail up to date. E.P. Bertin et al.[6] considered briefly the effects of the coordination in the infrared spectra of two isomeric complexes: $[Co(NH_3)_5S_2O_3]Cl$ and $[Co(NH_3)_5Cl]S_2O_3$. Obtaining the same forms and relative intensities of the bands (and also some shifts of the frequencies of $S_2O_3^{2-}$, those of the complex being greater

---

[1] H. NISI, *Japan J. Phys.*, **5**, 119 (1929), *Japan J. Phys.*, **7**, 1 (1931).

[2] P. PRINGSHEIM and M. YOST, *Z. Physik*, **58**, 1 (1929).

[3] R. DUVAL and J. LECONTE, *Compt. rend.*, **213**, 998 (1941).

[4] H. GERDING and K. ERIKS, *Rec. Trav. chim.*, **69**, 659 (1950).

[5] Tables of Interatomic Distances, ed. Sutton, *Chem. Soc.*, Special Publ., No. 11, 1958.

[6] E. P. BERTIN, R. B. PENLAND, S. MIZUSHIMA, COLUMBA CURRAN and J. V. QUAGLIANO, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 3821 (1959).

than those of the free anion), they concluded that, regardless of the presumed more covalent character of the coordinative bond, the symmetry of the thiosulphuric anion remains unchanged when coordinated.

This result is in disagreement with another structure proposed for some thiosulphate complexes,[7] in which an oxygen atom and the external sulphur atom from the thiosulphuric anion are involved in the coordinative bond ; the corresponding point group for the coordinated anion thus becomes $C_s$.

It seemed interesting to investigate in more detail the influence of the coordination upon the symmetry of the thiosulphuric anion and to make the structure of the thiosulphate complexes more precise.

## EXPERIMENTAL PART

In the literature there are many papers, which contain contradictory opinions about the existence of the thiosulphuric complexes. Some authors consider many of the so-called complexes as salt mixtures.[8] From the accepted copper and silver thiosulphuric complexes,[9] we carefully prepared and analysed the following ones : $Na[XS_2O_3]H_2O$, $Na_3[X(S_2O_3)_2]2H_2O$ and $Ba_3[X(S_2O_3)_2]_2$. X = Cu, Ag, according to the methods indicated by Garkuschka. [10] The analytical results are :

$Na[CuS_2O_3] . H_2O$ : $S_2O_3$ % Calc. 51.8 ; Found 51.5 ; Cu % Calc. 30.1 ; Found 29.4 %
$Na_3[Cu(S_2O_3)_2] . 2H_2O$ : $S_2O_3$ % Calc. 63.0 ; Found 62.4 ; Cu % Calc. 17.8 ; Found 17.3 %
$Ba_3[Cu(S_2O_3)_2]_2$ : $S_2O_3$ % Calc. 45.5 ; Found 44.9; Cu % Calc. 12.8 ; Found 12.4 ; Ba % Calc. 41.7 ; Found 41.3 %
$Na[AgS_2O_3] . H_2O$ : $S_2O_3$ % Calc. 42.9 ; Found 42.4 ; Ag % Calc. 41.3 ; Found 40.9 %
$Na_3[Ag(S_2O_3)_2].2H_2O$ : $S_2O_3$ Calc. 49.2 ; Found 48.9 ; Ag % Calc. 23. 7 ; Found 23.2 %
$Ba_3[Ag(S_2O_3)_2]_2$ : $S_2O_3$ % Calc. 41.6 ; Found : 41.0; Ag % Calc. 20.0 ; Found 19.4 ; Ba % Calc. 38.2 ; Found 37.7 %

The infrared spectra have been obtained with a UR-10 /C. Zeiss-Jena/ spectrophotometer, the nujoll mull and KBr pellet technics being applied. The Raman spectra of $Na_2S_2O_3.5H_2O$ and $Na_3[Cu(S_2O_3)_2]2H_2O$ have been obtained in water solutions, using an I.S.P.-51 spectrograph. A certain illumination produced in both cases a finely divided sulphur suspension. The solution of $Na_2S_2O_3$ was stabilised by adding a few drops of sodium hydroxide to the concentrated solution of $Na_2S_2O_3$ and then filtered through a G-5 Schott filter. The solution of the complex was changed every half hour, during an exposure of 3—4 hours.

## RESULTS AND DISCUSSION

The experimental results are presented in table 1.

The $S_2O_3^{2-}$ ion belongs to point group $C_{3v}$ and thus it has three $A_1$ non-degenerate frequencies, i.e. $\nu_1$, $\nu_4$ , $\delta_3$ and three double-degenerate frequencies, i.e. $\nu_{23}$, $\delta_{12}$, $\delta_{45}$, all six active both in the Raman and the infrared spectra. ($\nu_1$, $\nu_2$, $\nu_3$ and respectively $\nu_4$, $\nu_5$, $\nu_6$ in the notation of Herzberg).[11]

---

[7] D. I. RYABCHIKOV and V. G. SILICHENKO, *Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. khim. Nauk*, **8**, 364 (1949).

[8] A. ROSENHEIM and S. STEINHÄUSER, *Z. anorg. Chem.*, **25**, 72 (1910).

[9] G. SPACU and I. G. MURGULESCU, *Bul. Soc. Ştiinţe-Cluj*, **5**, 61 (1930).

[10] G. A. GARKUSHA, *Zhur. obshchei Khimii*, **24**, 1108 (1954).

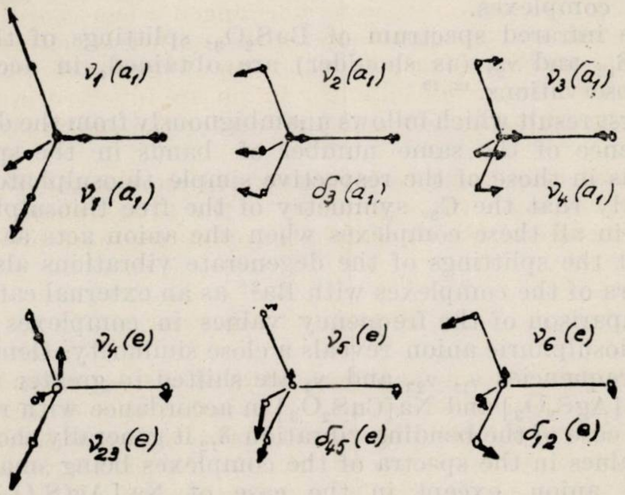


Figure 1

Figure 1 contains the normal vibration of the free thiosulphuric anion.

*Table 1*

**Experimental results**

| | $\delta_{45}$ | | $\delta_3$ | $\delta_{12}$ | $\nu_4$ | $\nu_1$ | $\nu_{23}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $Na_2S_2O_3.5H_2O$ | 337<br>337 | 392 | 447 | 540<br>535 | 640<br>665 | 1010<br>1007 | 1135 infrared<br>1110 Raman |
| $BaS_2O_3$ | | | | 535<br>558 | 685 | 998 | 1085 infrared<br>1115 |
| $Na[AgS_2O_3].H_2O$ | | | | 527 | 635 | 1020 | 1170 infrared |
| $Na[CuS_2O_3].H_2O$ | | | | 530 | 635 | 1020 | 1170 infrared |
| $Na_5[Ag(S_2O_3)_2].2H_2O$ | | | | 543 | 670 | 1035 | 1162 infrared |
| | | | | 540 | 670 | 1020 | 1170 infrared |
| $Na_3[Cu(S_2O_3)_2]2H_2O$ | | | 461 | | | 1035 | 1165 Raman |
| $Ba_3[Ag(S_2O_3)_2]_2$ | | | | 520<br>550 | 650 | 1010 | 1150 infrared<br>1185 (sh) |
| $Ba_3[Cu(S_2O_3)_2]_2$ | | | | 525<br>550 | 650 | 1010 | 1150 infrared<br>1190 (sh) |

---

[11] G. HERZBERG, Molecular Spectra and Molecular Structure, vol. 2, New York, 1960.

The assignment of the observed bands is also registered in table 1 and it is obvious that this assignment is suitable for all the spectra of the studied complexes.

In the infrared spectrum of $BaS_2O_3$, splittings of the degenerate vibrations $\delta_{12}$ and $\nu_{23}$ (as shoulder) are obtained, in accordance with previous observations.[12, 13]

The first result which follows unambiguously from the data of table 1 is the presence of the same number of bands in the spectra of the complexes as in those of the respective simple thiosulphates. This result proves clearly that the $C_{3v}$ symmetry of the free thiosulphuric anion is maintained in all these complexes when the anion acts as a ligand. We observe that the splittings of the degenerate vibrations also are present in the spectra of the complexes with $Ba^{2+}$ as an external cation.

A comparison of the frequency values in complexes with those of the free thiosulphuric anion reveals a close similarity. Generally all the stretching frequencies $\nu_1$, $\nu_{23}$ and $\nu_4$ are shifted to greater values, except for $\nu_4$ in $Na[AgS_2O_3]$ and $Na[CuS_2O_3]$ in accordance with ref. 6.

In the case of the bending vibration $\delta_{12}$ it generally shows a contrary shift, the values in the spectra of the complexes being smaller than that of the free anion, except in the case of $Na_3[Ag(S_2O_3)_2].2H_2O$ and $Na_3[Cu(S_2O_3)_2].2H_2O$, when it is nearly constant. In the spectrum of this last complex, $\delta_3$ is greater, than for the free anion.

The conclusion is certain that this result can be reached only if the coordinative bond is established along the $C_3$ axis of the thiosulphuric anion in all these complexes.

Taking into account the low charge of the central metallic cation, it follows that the coordinative bond is formed along the $Me...S-SO_3$ line, the thiosulphuric anion filling a single coordinative point.

The coordinative bond in all these complexes has a marked ionic character, hence an electrostatic perturbation treatment of data seems to be a reasonable approach and will be published later.

---

[12] J. R. FERRARO, *J. Molec. Spectroscopy*, 4, 99 (1960).

[13] V. E. SAHINI, MARINA FELDMAN and ILEANA PÎRCĂLĂBESCU, *An. Univ. Buc.*, **30**. 43 (1961).

Revue Roumaine de Chimie, 9, 33 — 37 (1964)

# PHÉNOMÈNES ÉLECTROCHIMIQUES DANS DES SELS HYDRATÉS SOLIDES

FL. BĂRBULESCU, I. ST. POPESCU et E. SEGAL

Université de Bucarest, Laboratoire de Chimie-Physique, Bucarest, Bulevardul Republicii 13

*Reçu le 13 décembre 1963*

On a soumis à l'électrolyse des pastilles de $CuSO_4 . 5H_2O$ à 100°. Le dépôt électrolytique de Cu obtenu démontre l'existence d'une conductibilité ionique à cette température. Un élément du type Daniell réalisé par deux pastilles de $CuSO_4 . 5H_2O$ et $ZnSO_4 . 7H_2O$, ayant comme électrodes des plaques métalliques de cuivre et de zinc, débite une f.é.m. de 1,063 V, à la même température.

On sait que la majorité des sels solides se comportent, du point de vue de la conductibilité électrique, comme des diélectriques, à l'exception de certains halogénures et sulfates simples, et des substances complexes qui en résultent, et qui contiennent des défauts ioniques et électroniques.[1, 2]

Il existe cependant un groupe de sels qui, à l'état solide, peuvent être le siège de certains phénomènes électrochimiques. Ce sont les sels hydratés. Ces substances, formées par l'association d'un composé ionique avec un nombre de molécules d'eau, peuvent être considérées vers 100° comme des « solutions aqueuses extrêmement saturées ».

Nous nous sommes proposé de rechercher si ces substances ne pourraient pas être décomposées par le courant électrique.

## APPAREILLAGE

1. *Cellule-électrodes.* La cellule représentée par la fig. 1 est constituée d'un récipient $A$ contenant un support $S$ en teflon, traversé par deux vis $V$ et $V'$, servant à serrer la pastille $P$ entre les électrodes. Les fils conducteurs sont en cuivre, de 0,5 mm de diamètre. Deux tubes en verre assurent une circulation d'air.

---

[1] C. Tubandt, M. Reinhold et G. Liebold, *Z. anorg. Chem.*, **197**, 225 (1931).
[2] C. Tubandt et H. Reinhold, *Z. phys. Chem.*, (13), **24**, 22 (1934).

2. On a utilisé un compensateur de précision Feussner, et un galvanomètre-ampèremètre de fabrication VEB (RFT) à shunts incorporés, la chute ohmique maximum étant indépendante de la sensibilité. Les sulfates de cuivre et de zinc sont de chez Merck, p.a.

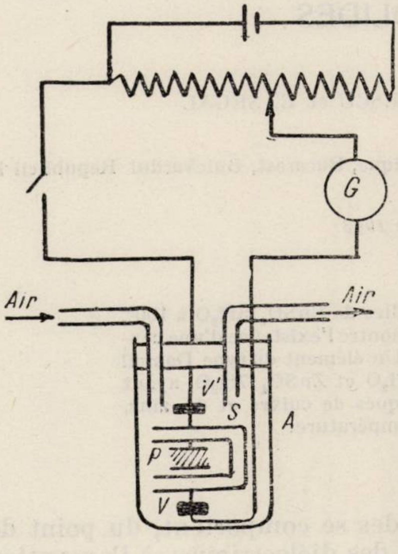


Fig. 1

## RÉSULTATS

1. Dans nos premières recherches, nous avons soumis à l'électrolyse des pastilles de $CuSO_4.5H_2O$ entre des électrodes de cuivre ou entre une anode en cuivre et une cathode de platine. Le vase qui contenait la pastille et les électrodes était chauffé à 100°. Durant l'expérience, l'eau n'était éliminée que sur la portion latérale de la pastille. En appliquant aux électrodes une tension de 275 V, le courant, très faible au commencement, augmente jusqu'à 0,01 A, pour se réduire ensuite à zéro. Dans nos expériences nous avons eu souvent une augmentation brusque suivie d'une diminution de l'intensité. Si l'on entourait la pastille d'une membrane en parchemin, celle-ci était trouvée perforée à la fin de l'expérience. Sur la cathode de cuivre ou de platine, on trouve un dépôt de cuivre métallique, ce qui prouve que le sulfate de cuivre pentahydraté a été électrolysé. Nous signalons que ce phénomène ne se produit pas avec une pastille déshydratée, ni avec le $CuSO_4.5H_2O$ à la température ordinaire.

2. Nous avons construit une pile qui comporte une anode de zinc et une cathode de cuivre, l'électrolyte étant constitué par une pastille de $CuSO_4.5H_2O$ contenant différentes fractions molaires de $ZnSO_4.7H_2O$ :

$$^{-}Zn/CuSO_4 \cdot 5H_2O(s) + ZnSO_4 \cdot 7H_2O(s)/Cu^{+}$$

En utilisant le même dispositif que celui décrit dans la fig. 1, à la température ordinaire, en circuit ouvert la pile ne donne aucune tension. A 100° on constate l'apparition d'une f.é.m. qui passe par deux maxima bien marqués pour revenir après environ 20 minutes à zéro (fig. 2). Si l'on plonge ensuite le vase dans un récipient contenant de la glace, le phénomène constaté à 100° réapparaît et il se reproduit un certain nombre de fois, suivant que l'on introduit alternativement la pile dans un vase à 100° et dans de la glace. (Dans la fig. 2 la courbe en pointillé correspond à 0°).

A la fin de l'expérience on constate que la couleur de la pastille garde, entre les points de contact avec les deux électrodes, une couleur bleu foncé. Sur l'électrode de zinc, de même que dans la pastille, près de l'électrode de zinc, se trouve un dépôt de cuivre métallique.

Avec des pastilles contenant un mélange de sels déshydratés, ce dispositif ne produit aucune f. é.m.

3. Nous avons réalisé une pile du type Daniell avec deux pastilles séparées : une en sulfate de cuivre et l'autre de sulfate de zinc avec des électrodes de cuivre, respectivement de zinc :

$^{-}Zn/ZnSO_4 \cdot 7H_2O(s)\,;\ CuSO_4 \cdot 5H_2O(s)/Cu^{+}$

Chauffée à 100°, en circuit ouvert, cette pile donne une f.é.m. ayant un maximum à 1,063 V, valeur proche de celle de l'élément Daniell (fig. 3). On retrouve, dans ce cas aussi, un dépôt métallique de cuivre sur l'électrode de zinc, de même que dans la pastille de sulfate de zinc. Le phénomène a lieu, même si les pastilles sont séparées par des membranes en parchemin. Contrairement au cas précédent, où l'on utilisait des pastilles contenant un mélange de sels, ici, avec les pastilles séparées après la diminution de la f.é.m., si l'on introduit la pile dans un vase contenant de la glace, on n'obtient plus de f.é.m.

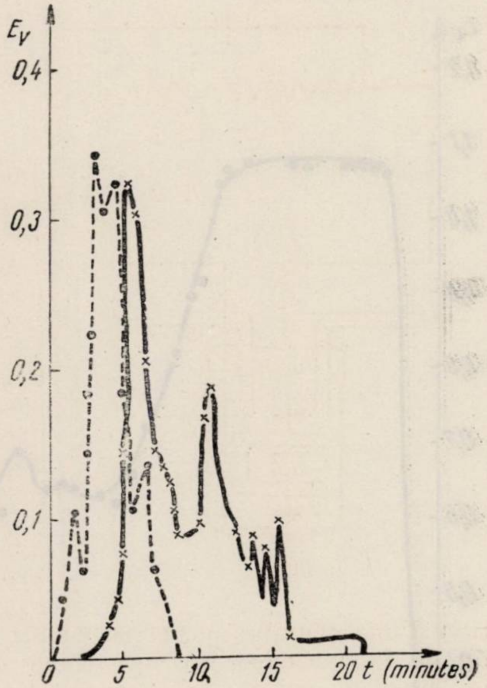


Fig. 2

DISCUSSION

Dans ce qui suit, nous donnerons une interprétation de ces nouveaux phénomènes :

1. Vers 100° les molécules d'eau de cristallisation sont déplacées de leurs positions réticulaires normales dans des positions : « quasi-interstitielles ».[3] Celles-ci créent une phase fluide qui peut dissoudre les sels. Comme la quantité de « solvant » ainsi obtenue, et correspondant à l'équilibre thermique, est très petite, la solution est « extrêmement saturée ».

---

[3] I. G. MURGULESCU et E. SEGAL, *Rev. Roumaine Chim.* (sous presse).

Les phénomènes électrochimiques observés seraient dus au comportement, en champ électrique, de ces solutions qui cumulent les propriétés d'une solution aqueuse « extrêmement saturée » d'électrolyte et d'un liquide ionique.

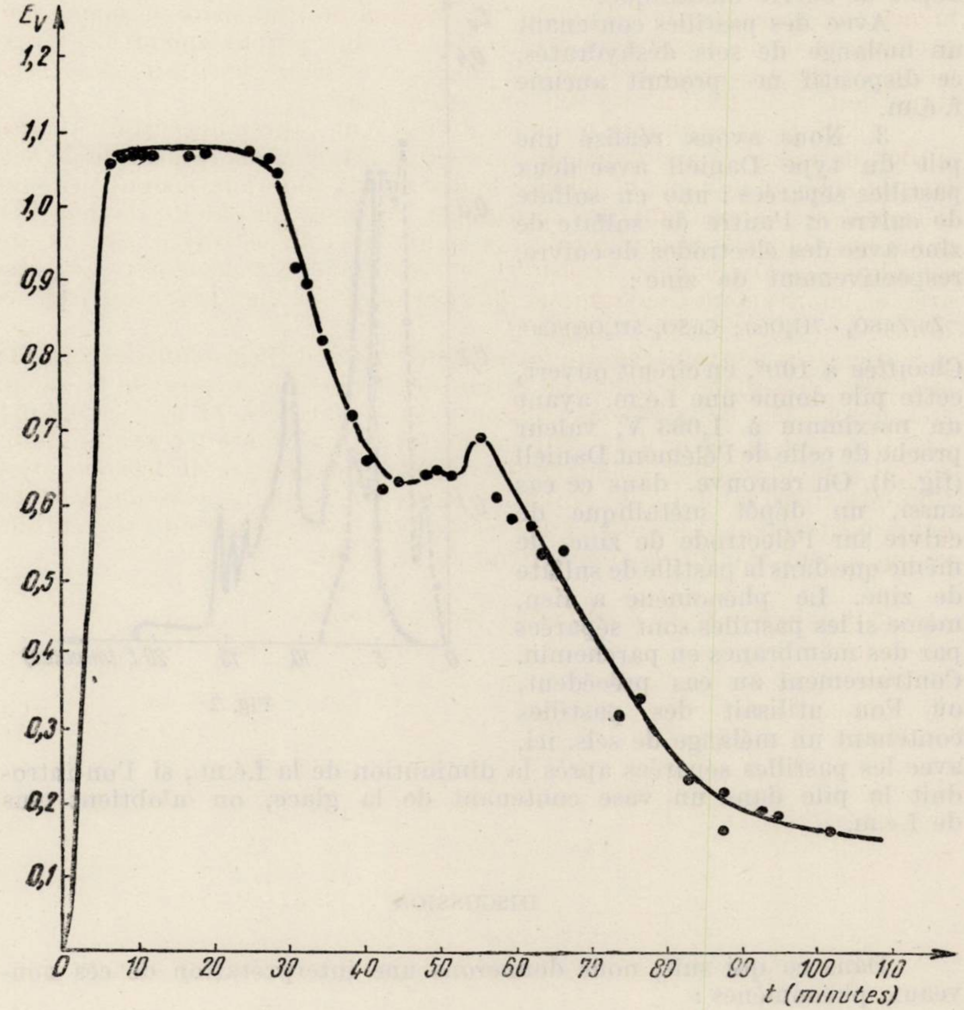


Fig. 3

Si cette supposition est vraie, une lame de zinc, introduite dans un récipient contenant du sulfate de cuivre solide, chauffé à 100°, devra se couvrir d'un dépôt de cuivre métallique, tout comme si elle était plongée dans une solution aqueuse de sulfate de cuivre. L'expérience vérifie cette hypothèse.

2. Le dépôt électrolytique de cuivre métallique sur le zinc pourrait être attribué au phénomène de cémentation qui apparaît dans l'électrolyse interne de la solution « extrêmement saturée » qui se forme dans la pastille.

3. L'électrolyse des pastilles est accompagnée de certains phénomènes analogues à l'effet d'anode [4] : variation de l'intensité de même que perforation de la membrane de parchemin, due probablement à l'apparition de petites étincelles entre l'anode et l'électrolyte, fait caractéristique dans l'électrolyse des sels en fusion ignée.

4. On peut expliquer la chute de la f.é.m., après un certain temps, à 100°, de même que le dépôt de cuivre métallique dans la pastille de sulfate de zinc, en admettant que les bulles de gaz qui apparaissent pendant l'électrolyse, ne pouvant pas se dégager, forment autour de l'anode une gaine qui empêche le contact de l'électrode avec l'électrolyte. Le courant est alors essentiellement transmis de l'électrode à l'électrolyte par des arcs en mouvement constant, et qui perforent la membrane en parchemin.

Ces arcs peuvent réduire les ions de cuivre diffusés dans les réseaux cristallins de sulfate de zinc. La diffusion est possible à cause de la valeur très proche des deux rayons ioniques ($\gamma_{Zn^{++}} = 0{,}83$ Å et $\gamma_{Cu^{++}} = 0{,}80$Å). Les arcs sont la cause d'une surchauffe locale qui dilate les gaz produits, ce qui a pour résultat d'éloigner davantage l'électrolyte de l'anode, d'où l'on enregistre la chute de potentiel. En refroidissant le système à 0°, les gaz se contractent et le contact de l'électrolyte avec l'électrode se rétablit, ce qui a pour résultat la réapparition de la f.é.m.

---

[4] H. V. WARTENBERG, *Z. Electrochem.*, **32**, 330 (1926).

Revue Roumaine de Chimie, **9**, 39 — 50 (1964)

# ÜBER DIE *CIS-TRANS*-ISOMERIE DER KOMPLEXVERBINDUNG $[FePy_4(SCN)_2]$

P. SPACU, MARGARETA TEODORESCU und C. LEPĂDATU

Lehrstuhl für anorganische Chemie der Universität und Institut für anorganische Chemie
der Akademie der RVR, Bukarest, Splaiul Independenţei 89

*Eingegangen am 6. Dezember 1963*

Es wird die Isomerie der Komplexverbindung $[FePy_4(SCN)_2]$ untersucht. Diese Verbindung tritt in gelber und violetter Form auf. Es wurden sowohl chemische als auch physikalisch-chemische Verfahren angewandt : Dipolmomentbestimmungen, Schwingungsspektren in Infrarot und Absorptionsspektren im sichtbaren Bereich. Die durch diese Verfahren erzielten Ergebnisse führten zur gleichen Schlußfolgerung u.zw., daß der gelben Verbindung die *cis*-Struktur und der violetten Verbindung die *trans*-Struktur entspricht.

Die Komplexverbindung $[FePy_4(SCN)_2]$ ist in zwei Formen anzutreffen, u.zw. in einer gelben, die von Grossmann und Hünseler[1] i.J. 1905 erzielt wurde und in einer violetten, die i.J. 1914 von G. Spacu [2] erhalten wurde. Zwischen diesen beiden Verbindungen besteht hinsichtlich ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften eine Reihe von Ähnlichkeiten und Unterschieden.

Das Verhalten der beiden Verbindungen gegen verschiedene organische Lösungsmittel beweist die Möglichkeit eines Übergangs von einer Form zur anderen, [3] eine den Isomeren charakteristische Umwandlung. In Pyridin und Methylalkohol gelöst, ergeben beide Verbindungen gelbe Lösungen, während in Chloroform und Toluol eine stabile violette Form erzielt wird.

Die Wasserunlöslichkeit der Verbindungen zeigt, daß beide nichtionogen sind, und daß demnach eine Ionisationsmetamerie ausgeschlossen ist.

Die Möglichkeit der Salzisomerie (Thiocyanat bzw. Isothiocyanat) wird durch die Tatsache widerlegt, daß unter Einwirkung eines Chlorstroms beide Verbindungen eine und dieselbe Verbindung ergeben.

Die Molekulargewichtbestimmungen [3] ergeben, daß beide Verbindungen monomer sind und demnach keine Polymerie erscheint.

---

[1] H. GROSSMANN und F. HÜNSELER, *Z. anorg. Chem.*, **46**, 370 (1905).

[2] G. SPACU, *Anal. Şti. Univ. „Al. I. Cuza", Iaşi, Sect. I*, **8**, 175 (1914), **9**, 347 (1915).

[3] G. SPACU, Dissertation, Jassy, 1916.

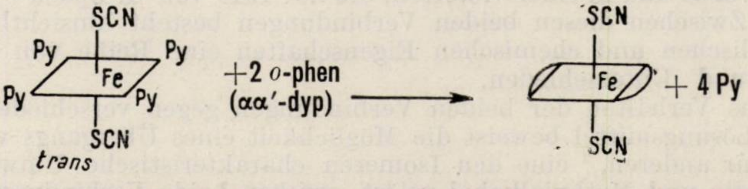
Die chemisch-magnetischen Bestimmungen, die von Asmussen [4] vorgenommen wurden, ergaben ein magnetisches Moment von 5,48 $\mu$B für die gelbe Form und von 5,38 $\mu$B für die violette Form, d.h. daß in beiden Verbindungen das Eisen zweiwertig ist, so daß die Verbindungen $[FePy_4(SCN)_2]$ Komplexe mit $sp^3d^2$-Hybridisation darstellen. Die Untersuchungen mit X-Strahlen nach dem Debye-Scherrer-Verfahren[5] ergaben für beide Verbindungen übereinstimmende Diagramme.

Diese Daten führten sämtlich zur Schlußfolgerung, daß das verschiedene Verhalten der gelben und violetten Form der Verbindung $[FePy_4(SCN)_2]$ allein sterischer Art ist. [3,6] Der Umstand, daß die gelbe Form leichter zu synthetisieren, etwas stabiler als die violette ist und das Pyridin schwerer verliert, sowie daß unter Lichteinwirkung die violetten Kristalle sich verhältnismäßig leicht mit einer Schicht gelber Kristalle bedecken, hatte zur Meinung geführt, daß aller Wahrscheinlichkeit nach, die gelbe Verbindung eine *trans*-Form und die violette eine *cis*-Form aufweist.

Vorliegende Arbeit ist ein Beitrag zur Lösung dieses Isomerieproblems, wobei sowohl chemische als auch physikalisch-chemische Verfahren angewandt werden.

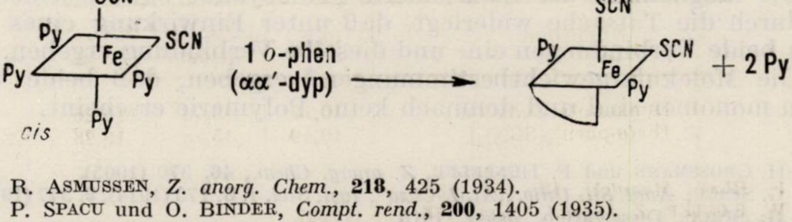
## A. CHEMISCHE BESTIMMUNGEN

Um die Anordnung der Liganden um das Eisenatom in beiden Formen zu bestimmen, wurden die monodentaten Liganden der $[FePy_4(SCN)_2]$-Verbindungen mit bidentaten substituiert (Orthophenanthrolin, $\alpha\alpha'$-Dipyridyl). Die Substitutionsmöglichkeiten wären :



Auf diese Weise wird ein Tetramin mit zwei Orthophenanthrolinmolekülen erzielt. Im Falle der *cis*-Verbindung gibt es zwei Möglichkeiten :

Es kann eine Teilsubstitution der Pyridinmoleküle stattfinden, d.h. es wird ein Tetramin mit einem einzigen Orthophenanthrolinmolekül



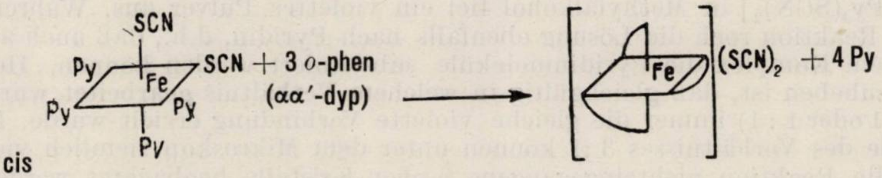
---

[4] R. Asmussen, *Z. anorg. Chem.*, **218**, 425 (1934).

[5] P. Spacu und O. Binder, *Compt. rend.*, **200**, 1405 (1935).

[6] F. Hein, Chemische Koordinationslehre, S. Hirzel Verlag, Leipzig, 1957, S. 103.

erhalten. Diese Substitution kann auf Grund des Prinzips des *trans*-Einflusses erklärt werden, u.zw. entfernen die SCN-Gruppen mit höherer *trans*-Wirkung, die beiden Pyridinmoleküle aus den SCN-Py-Diagonalen. — Oder, werden alle Pyridinmoleküle durch *o*-phen ersetzt, und



in diesem Fall werden Hexamine des $[Fe(o\text{-phen})_3]$ $(SCN)_2$-[7] bzw. $[Fe(\alpha\alpha'\text{-dyp})_3]$ $(SCN)_2$-[8] Typus wasserlösliche rote Kristalle erzielt.

### 1. *Die Reaktion der gelben und violetten Verbindung* $[FePy_4(SCN)_2]$ *mit Orthophenanthrolin*

Die gelbe Form wurde nach dem Verfahren von G. Spacu und V. Armeanu [9] und die violette durch Auflösung des gelben Komplexes in Chloroform, beim Übergang in die violette Form erhalten. Die Lösung wurde im Vakuum eingeengt und schwarzviolette Kristalle erzielt. Dieses Verfahren ist einfacher als das klassische [2] und wurde auch von Asmussen zur chemisch-magnetischen Bestimmung verwendet.

Durch Einwirkung des Orthophenanthrolins auf beide Verbindungen wurden verschiedene Verbindungen erhalten.

*1a.* Durch die Einwirkung des Orthophenanthrolins auf den violetten Komplex im Verhältnis von 3 : 1 in Chloroform, ein Lösungsmittel in dem die violette Form stabil ist, wurde eine dunkelrote Substanz erzielt. Die Lösung hatte einen intensiven Pyridingeruch, ein Beweis, daß das Pyridin aus dem Komplex ersetzt werden kann. Um festzustellen, ob die Pyridinmoleküle durch *o*-phen vollkommen ersetzt wurden, versucht man die Verdrängung von Pyridin mit Ammoniakstrom. Zum Nachweis des Pyridins im Ammoniakstrom wurde eine Kupfersulfat- und Ammoniumrhodanid-Lösung verwendet. Da kein erbsengrüner Niederschlag ausfiel (der der Verbindung $[CuPy_2(SCN)_2]$ eigen ist), konnte gefolgert werden, daß die neue Verbindung kein Pyridin mehr im Molekül enthält. Chemische Analyse der dunkelroten Verbindung:

| Substanz | Fe % | N % |  |
|---|---|---|---|
|  |  | Kjeldahl | Pregl |
| 1. Dunkelrote Substanz | 10,19 | 15,75 | 15,26 |
| 2. $[Fe(o\text{-phen})_2(SCN)_2]$ | 10,49 | 15,78 | 15,78 |

---

[7] F. Blau, *Monatsh.*, **19**, 655 (1898).
[8] W. Küster, *Z. physiol. Chem.*, **155**, 185 (1926).
[9] G. Spacu und V. Armeanu, *Bul. Soc. Chim. Cluj*, **7**, (1934).

Diese Ergebnisse erwiesen, daß der roten Verbindung die Formel $[Fe(o\text{-}phen)_2(SCN)_2]$ entspricht, eine Formel, die auch mit der vorigen Feststellung übereinstimmt, u.zw., daß in diesem neuen Komplex, das Pyridin vollkommen ersetzt wurde.

*1b.* Durch die *o*-phen-Einwirkung auf die gelbe Komplexverbindung $[FePy_4(SCN)_2]$ in Methylalkohol fiel ein violettes Pulver aus. Während der Reaktion roch die Lösung ebenfalls nach Pyridin, d.h., daß auch aus diesem Komplex die Pyridinmoleküle substituiert werden können. Hervorzuheben ist, daß gleichgültig in welchem Verhältnis gearbeitet wurde (3 : 1 oder 1 : 1) immer die gleiche violette Verbindung erzielt wurde. Im Falle des Verhältnisses 3 :1 können unter dem Mikroskop ziemlich viele in die Reaktion nichteingegangene *o*-phen-Kristalle beobachtet werden. Die violette Verbindung ist völlig wasserunlöslich, ein Beweis, daß es sich um eine nichtionogene Verbindung handelt. Sie ist äußerst wärmebeständig, wie bei den Versuchen zur Bestimmung des C,-H- und N-Gehaltes durch Verbrennung ersichtlich ist. Unter Einwirkung des gasförmigen Ammoniaks auf diese Verbindung fällt mit einer Kupfersulfat- und Ammoniumrhodanid-Lösung ein erbsengrüner Niederschlag aus. Die Verbindung enthält somit noch Pyridin im Molekül. Chemische Analyse der violetten Verbindung :

| Substanz | Fe % | N % | |
|---|---|---|---|
| | | Kjeldahl | Pregl |
| 1. Violette Substanz | 10,72 | 16,26 | — |
| 2. $[Fe(o\text{-}phen)Py_2(SCN)_2]$ | 10,94 | 16,47 | 16,47 |

Die chemische Analyse ergab, daß der violetten Verbindung die Formel $[Fe(o\text{-}phen)Py_2(SCN)_2]$ entspricht, eine Formel, die auch mit ihrem nichtionogenen Charakter und der Tatsache übereinstimmt, daß noch Pyridin im Molekül enthalten ist. Es ist hervorzuheben, daß bei der Einwirkung des Orthophenanthrolins auf die gelbe Form, in jedwedem Verhältnis, kein Hexamin $[Fe(o\text{-}phen)_3](SCN)_2$ sondern $[Fe(o\text{-}phen)Py_2(SCN)_2]$ mit einer weit größeren Stabilität anfällt.

Dementsprechend soll also die violette Komplexverbindung $[FePy_4(SCN)_2]$ die unter der Wirkung des Orthophenanthrolins in das Tetramin $[Fe(o\text{-}phen)_2(SCN)_2]$ übergeht, eine *trans*-Struktur und die gelbe, die in die Verbindung $[Fe(o\text{-}phen)Py_2(SCN)_2]$ übergeht, eine *cis*-Struktur aufweisen.

### 2. *Die Reaktionen der gelben und violetten $[FePy_4(SCN)_2]$-Verbindung mit $\alpha\alpha'$-Dipyridyl*

*2a.* Durch die Einwirkung eines Dipyridylüberschusses auf die schwarzviolette $[FePy_4(SCN)_2]$-Komplexverbindung in Chloroform, bildet sich ein violetter Niederschlag. Die Verbindung ist im Wasser und in organischen Lösungsmitteln schwer löslich. Ihre Unlöslichkeit in Äther gestattete die Ausscheidung des Dipyridylüberschusses. Chemische Analyse der violetten Verbindung :

| Substanz | Fe % | N % | |
|---|---|---|---|
| | | Kjeldahl | Pregl |
| 1. Violette Substanz | 11,80 | 17,01 | 17,07 |
| 2. [$Fedyp_2(SCN)_2$] | 11,53 | 17,34 | 17,34 |

Die chemische Analyse der neuen violetten Verbindung ergab, daß ihr die Formel [$Fedyp_2(SCN)_2$] entspricht.

*2b.* Durch die Einwirkung eines Dipyridylüberschusses auf die gelbe [$FePy_4(SCN)_2$]-Komplexverbindung, in Methylalkohol, erhielt man eine intensiv rote Lösung, die beim Verdampfen rote nadelförmige, leicht wasserlösliche Kristalle ergab.

Keine dieser Verbindungen, weder die rote noch die violette, scheidet das Pyridin beim Durchfluß eines gasförmigen Ammoniakstroms aus. Chemische Analyse der roten Verbindung :

| Substanz | Fe % | N% | |
|---|---|---|---|
| | | Kjeldahl | Pregl |
| 1. Rote Substanz | 8,68 | 13,40 | 17,13 |
| 2. [$Fedyp_3$]$(SCN)_2$ | 8,72 | 13,11 | 17,48 |

Die chemische Analyse ergibt, daß der roten Verbindung die Formel [$Fedyp_3$]$(SCN)_2$ entspricht. Das Dipyridyl wirkt viel energischer auf den gelben Komplex ein und zum Unterschied vom Orthophenanthrolin kann es alle Pyridinmoleküle ausscheiden. Im Falle eines Verhältnisses von 1 : 1 statt 3 :1 fällt ebenfalls rotes Hexamin aus, es bleiben aber noch Kristalle der gelben, nicht in die Reaktion eingegangenen Substanz zurück.

Aus den Ergebnissen der Reaktionen der gelben und violetten [$FePy_4(SCN)_2$]-Komplexverbindung mit Orthophenanthrolin und $\alpha\alpha'$-Dipyridyl kann gefolgert werden, daß der gelben Form die *cis*-Struktur und der violetten die *trans*-Struktur entspricht, allerdings unter der Voraussetzung, daß das Lösungsmittel keine Isomerie hervorruft.

Um die Gültigkeit der auf chemischem Weg erzielten Ergebnisse zu bestätigen, wurden physikalisch-chemische Bestimmungsverfahren der *cis*- und *trans*-Isomere verwendet u.zw. : Dipolmomentbestimmungen, Untersuchung der Infrarotspektren und der elektronischen Spektren im sichtbaren Bereich.

## B. PHYSIKALISCH-CHEMISCHE BESTIMMUNGEN

### 1. *Dipolmomentbestimmungen*

Im allgemeinen führt die Asymmetrie des *cis*-$[MeA_4X_2]$-Moleküls zu einem höheren Wert des Dipolmomentes als die der *trans*-Form, bei der dieser Wert Null oder von Null verschieden ist (Einfluß des Lösungsmittels, Beschränkung der freien Ligandendrehung im Molekül, stark polare Donator-Akzeptorverbindungen), wobei der 3*D*-Wert im allgemeinen nicht überschritten wird.

Für die beiden Formen der Komplexverbindung $[FePy_4(SCN)_2]$ konnte kein vergleichendes Studium der dielektrischen Eigenschaften vorgenommen werden, da sie nicht im gleichen Lösungsmittel beständig sind. Somit wurden einseitige Untersuchungen durchgeführt. Da die gelbe Form in Methylalkohol und Pyridin stabil bleibt — Lösungsmittel mit großer dielektrischer Konstante ($\varepsilon_{Py} = 12{,}4$ und $\varepsilon_{Methylalkohol} = 33{,}8$) — wurden Dipolmomentbestimmungen für die violette Form vorgenommen, wobei Chloroform benützt wurde, ein Lösungsmittel mit geringerer Polarität ($\varepsilon_{CHCl_3} = 5{,}14$ und $\mu = 1{,}15D$).

Die DK-Messungen wurden mit einem DK-Meter nach Oehme, Typus 600 RL bestimmt, wobei die Technik der Relativmessungen, nach der Kompensationsmethode in Anwendung kam.

*Tabelle 1*

**Änderung von ε mit der Konzentration**

| Subst. | Konzentr. | ε |
|---|---|---|
| Chloroform | 0,00000 | 5,14000 |
| I. Lösung | 0,06390 | 5,15040 |
| II. Lösung | 0,11655 | 5,16600 |
| III. Lösung | 0,18700 | 5,18355 |

Die Bestimmung des Brechungsindexes wurde mit einem Eintauchrefraktometer nach Zeiss bei 20° vorgenommen.

*Tabelle 2*

**Änderung des Brechungsindexes mit der Konzentration**

| Subst. | Konzentr. | *n* |
|---|---|---|
| Chloroform | 0,00000 | 1,445050 |
| I. Lösung | 0,06390 | 1,445205 |
| II. Lösung | 0,11655 | 1,445608 |
| III. Lösung | 0,18700 | 1,446156 |

Die Konzentration der Lösungen ist in g·Subst./25 ml Lösungsmittel angegeben. Der Wert des Dipolmoments wurde mit Hilfe folgender Formel berechnet :

$$\mu^2 = \frac{27kT}{4\pi N_L} \cdot \frac{1}{d_1(\varepsilon_1 + 2)^2} \cdot (a_\varepsilon - a_n) \cdot M_2$$

in der :

— das erste Glied Universalkonstanten enthält und den Wert $1{,}443.10^{-37}$ beträgt,

— das zweite Glied die Lösungsmittelkonstanten (Dichte und dielektrische Konstante) und

— das dritte Glied die meßbaren Werte

$$a_\varepsilon = \frac{(\varepsilon_{\text{Lösung}} - \varepsilon_{\text{Lösungsmitt.}})\, 10^{-3}}{w.10^{-3}}$$

$$a_n = \frac{(n^2_{\text{Lösung}} - n^2_{\text{Lösungsmitt.}})\, 10^{-3}}{w.10^{-3}}$$

darstellt, worin :

$w$ — Gewichtsfraktion und

$M_2$ — Molekulargewicht der gelösten Substanz darstellt.

*Ergebnisse*

$$w_3 = 5{,}001.10^{-3}\,;\; a_\varepsilon = 8{,}7082\,;\; a_n = 0{,}6398\,;\; d^{20}_{CHCl_3} = 1{,}4880\,;$$

$$\varepsilon^{20}_{CHCl_3} = 5{,}1400 \text{ und } M_{[FePy_4(SCN)_2]} = 488{,}41.\text{ Man erzielte } \mu = 2{,}73D.$$

Der geringe Wert des Dipolmoments der violetten Komplexverbindung $[FePy_4(SCN)_2]$ in Chloroform, läßt auf eine *trans*-Struktur schließen. Der Wert weicht von Null ab, da das Kontrollösungsmittel polar ist und eine Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und Komplex aufzutreten scheint.

### 2. *Infrarotschwingungsspektren*

Da die Infrarotspektroskopie sich als ein wirksames Verfahren beim Studium der geometrischen Isomerie erwiesen hat, haben wir das Problem auch auf diesem Wege verfolgt.

Gewissen Angaben der Gruppentheorie zufolge ist das Erscheinen einer größeren Bandenanzahl im Spektrum des Isomers mit einer niedrigen Symmetrie (*cis*) vorauszusehen. Im Komplex $[FePy_4(SCN)_2]$ werden die Liganden räumlich nach Symmetrien verteilt sein, die denen in Bild 1 und 2 nahestehen.

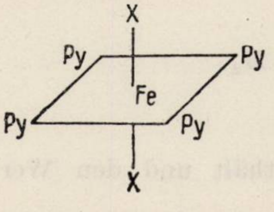


Bild 1

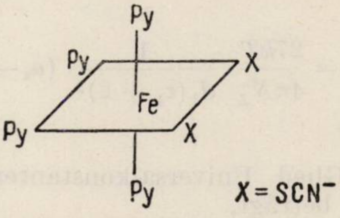


Bild 2

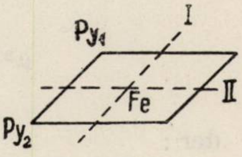


Bild 3

Für das *trans*-Isomer wird, infolge der elektrostatischen Abstoßung und sterischen Hinderung, die Ebene der Pyridinzyklen senkrecht auf der Ebene ihrer Koordinativbindungen stehen. Für das *cis*-Isomer werden die Ebenen zweier Pyridinzyklen ($Py_1$ und $Py_2$) senkrecht auf der Ebene ihrer Bindungen stehen, wobei sich die beiden anderen Zyklen um die Fe-N-Bindung drehen können. Der Einfachheit halber nehmen wir nur zwei wichtigere Momente der Drehungen an u.zw. wenn die gemeinsame Ebene der Zyklen die andere Ebene nach einer der Strichlinien schneidet.

Das *trans*-Isomer besitzt die Symmetrieelemente der $D_{4h}$-Gruppe und das *cis*-Isomer die Elemente der $C_{2v}$-Gruppe. Für die Raumgruppen wurde die Schönfliess-Bezeichnung gewählt. Setzt man das chemische Schwingungssystem als Grundlage voraus (wo die Rotation einiger Teile des Moleküls mitinbegriffen ist) und wird nach dem üblichen Verfahren gearbeitet,[10] so zerfällt die reduktible Darstellung in folgende irreduktible Komponenten.

$$1)\ \Gamma_{\text{Schwing.}\,(D_{4h})} = 16A_{1g} + 4A_{1u} + 6A_{2g} + 14A_{2u} + 12B_{1g} + 4B_{1u} + 7B_{2g} + 11B_{2u} + 17E_g + 21E_u$$

$$2)\ \Gamma_{\text{Schwing.}\,(C_{2v})} = \begin{cases} \text{I}\ 44A_1 + 32A_2 + 39B_1 + 35B_2 \\ \text{II}\ 48A_1 + 28A_2 + 31B_1 + 43B_2 \end{cases}$$

wobei drei Deformationsschwingungen (die nicht beseitigt wurden, da dies bei der vorgenommenen Theoriengruppen-Behandlung bedeutungslos ist) durch folgende Bedingungen voneinander abhängen :

$$3)\ C_{2v} \begin{cases} 1\,\delta\text{Py}-\text{Fe}-\text{Py}+2\,\delta\text{Py}-\text{Fe}-\text{X}+1\,\delta\text{X}-\text{Fe}-\text{X}=0 \\ \qquad\text{in einer Ebene, und} \\ 2\,\delta\text{Py}-\text{Fe}-\text{Py}+2\,\delta\text{Py}-\text{Fe}-\text{X}=0 \\ 2\,\delta\text{Py}-\text{Fe}-\text{Py}+2\,\delta\text{Py}-\text{Fe}-\text{X}=0\ \text{ in den anderen Ebenen} \end{cases}$$

$$4)\ D_{4h} \begin{cases} \text{Ebene } \sigma_v^x\ 4\,\delta\,\text{Py}-\text{Fe}-\text{X}=0 \\ \text{Ebene } \sigma_v^y\ 4\,\delta\,\text{Py}-\text{Fe}-\text{X}=0 \\ \text{Ebene } \sigma_h^z\ 4\,\delta\,\text{Py}-\text{Fe}-\text{Py}=0 \end{cases}$$

---

[10] L. S. MAJANTZ, Teorya i rashchot kolebanij molekul, Akademischer Verlag, Moskau, 1960.

In den Schwingungsspektren sind nur Schwingungsklassen aktiv, die eine Symmetrie besitzen, für die die Komponenten des Dipolmoments nicht null sind[11]; unter dieser Einschränkung werden folgende Klassen aktiv sein.

$$5)\quad \Gamma_{\text{Schwing.}\,(D_4h)} = 14A_{2u} + 21E_u$$

$$6)\quad \Gamma_{\text{Schwing.}\,(C_{2v})} = \begin{cases} \text{I} \;\; 44A_1 + 39B_1 + 35B_2 \\ \text{II} \;\; 48A_1 + 31B_1 + 43B_2 \end{cases}$$

In den Gleichungen 1 und 2 bestehen folgende Korrelationen zwischen den Klassen.

*Tabelle 3*

**Korrelationen zwischen den Klassen**

| $D_4h$ | $C_{2v}$ | |
|---|---|---|
| | I | II |
| $(A_{1g})$ | $A_1$ | $A_1$ |
| $(A_{1u})$ | $(A_2)$ | $(A_2)$ |
| $(A_{2g})$ | $B_1$ | $B_1$ |
| $A_{2u}$ | $B_2$ | $B_2$ |
| $(B_{1g})$ | $B_1$ | $B_2$ |
| $(B_{1u})$ | $B_2$ | $B_1$ |
| $(B_{2g})$ | $A_1$ | $(A_2)$ |
| $(B_{2u})$ | $(A_2)$ | $A_1$ |
| $(E_g)$ | $(A_2) + B_2$ | $(A_2) + B_2$ |
| $E_u$ | $A_1 + B_1$ | $A_1 + B_1$ |

Entsprechend dieser Tabelle werden die meisten der in Klammer gesetzten Schwingungsklassen, die im Spektrum des *trans*-Isomers inaktiv sind, im Spektrum des *cis*-Isomers aktiv. Darauf ist die Möglichkeit zurückzuführen, daß eine größere Bandenanzahl im Spektrum des *cis*-Isomers auftritt, das mehrere aktive Schwingungsklassen aufweist. Das Infrarotspektrum für [$FePy_4(SCN)_2$] wurde in Nujol und organischen Lösungsmitteln[12] bestimmt, ohne daß die entsprechende Isomerform angegeben wurde, da die Verfasser das Verhalten des Pyridins im Zusammenhang mit der Koordinationssphäre einiger Komplexe verfolgten. Dieses Spektrum stimmt mit dem in dieser Arbeit für die gelbe Form erhaltenen überein. Hierzu wurde ein Infrarotspektrophotometer UR 10 C. Zeiss-Jena verwendet und die Bestimmungstechnik mit tablettiertem Pulver angewandt. Es wurde mit Kaliumbromid-(400—700 $cm^{-1}$), Natriumchloridprismen (700—1800 $cm^{-1}$) und zwecks größerer Genauigkeit im Bereich von 1800—5000 $cm^{-1}$ mit einem Lithiumfloridprisma gearbeitet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 enthalten. Die Spektren der Komplexe und die Spektren der Liganden[13-15] wurden aufeinander bezogen. In der Arbeit wurde allein die Bezeichung nach Kline-Turkevich angewandt, die allgemein für die Banden im Pyridinspektrum zugelassen wird, da deren Bedeutung in der angegebenen Literatur zu finden ist. [14-15]

---

[11] V. HEINE, Group theory in Quantum Mechanics, 1960 (Isd. Moskva-Leningrad, 1963), V. Kap.

[12] N. S. GILL, D. L. SCAIFE und W. A. SHARP, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **18**, 79 (1961).

*Tabelle 4*

**Die Absorptionsbandenmaxima in $cm^{-1}$**

| Oberschwingungen oder zusammengesetzte Frequenzen | Freie Liganden | | $[FePy_4(SCN)_2]$ | |
|---|---|---|---|---|
| | – SCN | Py | gelbe Form | violette Form |
| | | $16b(B_2)405$ | 427 mittel | 427 mittel |
| | $\delta_{S-C}$ 470 | | 485 mittel | 485 mittel |
| | | $6a(A_1)605$ | 624 sehr groß | 624 groß |
| | | $6b(B_1)652$ | 650 klein | 650 klein |
| | | $11(B_2)703$ | 702 sehr groß | 702 sehr groß |
| $16a + 16\,b$ | | | 716 sehr groß | 716 sehr groß |
| | $\nu_{S-C}$ 743 | | 760 groß | 760 groß |
| | | $10b(B_2)749$ | 770 sehr groß | 770 sehr groß |
| $2 \times 16\,b$ | | | 810 klein | 810 klein |
| | | $10a(A_2)886$ | 890 sehr klein | 890 sehr klein |
| $2 \times \delta_{S-C}$ | | | 970 sehr klein | 970 sehr klein |
| | | $1(A_1)992$ | 1010 groß | 1010 groß |
| | | $12(A_1)1029$ | 1040 groß | 1040 groß |
| | | $18a,18b(A_1,B_1)$ 1068 | 1070 groß | 1070 groß |
| | | $15(B_1)1148$ | 1150 groß | 1150 klein |
| | | $9a(A_1,B_1)1218$ | 1220<br>1220 groß | 1220 groß |
| $2 \times 6a$, $2 \times 624$[12]<br>$6a+6b$, $624+650$ | | | 1240 sehr klein | 1240 sehr klein |
| | | $19b(B_1)1439$ | 1450 sehr groß | 1450 sehr groß |
| | | $19a(A_1)1482$ | 1490 groß | 1490 groß |
| | | $8a,8b(A_1,B_1)1580$ | | |
| | | | 1605 sehr groß | 1605 sehr groß |
| | $\nu_{C\equiv N}$ 2066 | | 2070 sehr groß | 2070 sehr groß |

Aus den experimentellen Angaben schließen wir :

– Die Spektren der untersuchten Isomere enthalten Banden die für den SCN-Liganden mit Schwefelbindung kennzeichnend sind.

– Das Band im 1218 $cm^{-1}$-Bereich erscheint im Spektrum der gelben Form zusätzlich gespalten, entsprechend der oben dargelegten Theoriengruppen-Behandlung ; diese Form muß der *cis*-Symmetrie angehören. Zur Erläuterung dieser Spaltung könnte ein Fermi-Resonanzmechanismus vorgeschlagen werden. [16]

---

[13] J. Lewis und R. G. Wilkins, Modern Coordination Chemistry, New York, 1960 (Isd. Moskva-Leningrad, 1963), S. 307.

[14] L. Corssin, B. J. Fax und R. G. Lord, *J. Chem. Phys.*, **21**, 1170 (1953).

[15] F. Andersen, B. Bak, S. Brodersen und J. Rostrup-Andersen, *J. Chem. Phys.*, **23**, 1047 (1955).

[16] E. Fermi, *Z. Physik*, **71**, 250 (1931).

— Die Spektren der Komplexe unterscheiden sich nicht zu sehr von den Spektren der freien Liganden, mit Ausnahme der beobachteten Verdopplung. [12,17,18]

### 3. *Elektronische Absorptionsspektren im sichtbaren Bereich und die Stabilität der Isomere*

In der Literatur gibt es Hinweise zur Bestimmung der *cis-trans*-Isomerie der [$\mathrm{MeA_4X_2}$]-Komplexe mit Hilfe der elektronischen Absorptionsbanden, die von der Spaltung des Grundterms des freien Metallions durch dessen Eintritt in das Ligandenfeld verursacht sind, Banden die durch die Elektronenübergänge zwischen den Spalttermen mit gleicher Multiplizität ($\log\varepsilon \simeq 1-2$) oder zwischen den Spalttermen mit verschiedener Multiplizität ($\log\varepsilon \simeq 0$)[19-21] erscheinen.

Das gelbe und das violette Isomer ist ohne Zersetzung im Pyridin bzw. Chloroform löslich, da aber diese Lösungsmittel eine starke Ultraviolettabsorption aufweisen, können aus den Spektren dieses Bereiches keine Schlußfolgerungen gezogen werden.

Was den sichtbaren Teil des Spektrums anbetrifft, wird in der Literatur eine empirische Regel von Uspenski [22] angeführt, die für zahlreiche Chrom-, Mangan-, Kobalt-Komplexe gültig ist, u.zw.: das *trans*-Isomer weist ein Absorptionsminimum auf, ungefähr in dem Bereich, in dem das *cis*-Isomer ein Maximum verzeichnet.

Da keine Möglichkeit bestand, die Reflexionsspektren der Isomere durchzuführen, wurden allein die Spektren im sichtbaren Bereich mit Hilfe eines Spektrophotometers nach Beckmann, Modell DB bestimmt, wobei die vorhin erwähnten organischen Lösungsmittel verwendet und die Absorptionsbanden im 800—320 mμ-Bereich bestimmt wurden. Die erzielten Spektren werden in Bild 4 wiedergegeben*.

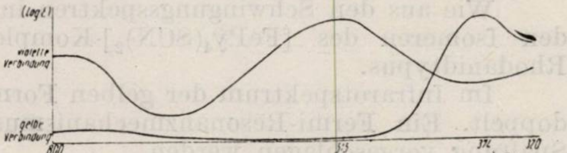


Bild 4

Es wurde festgestellt, daß im Vergleich zur violetten Form das Absorptionsmaximum der gelben Form mehr gegen den Kurzwellenbereich verschoben ist. Die erzielten Banden bestätigen die Regel von Uspenski. Die breiten und hervorragenden Banden die bestimmt werden konnten, sind wahrscheinlich auf einen Ladungsübergang zwischen den $3d$-Orbitalen des Metallzentralions oder auf die $\pi$-Orbitalen des Pyridins (Metalloxydationsbanden)[23-26] zurückzuführen. Ein eingehendes Studium dieser Banden wird in einer anderen Arbeit vorgenommen.

---

* Die Konzentration der Lösungen war so gewählt, daß die Bandenmaxima das gleiche Niveau aufwiesen, um die Regel von Uspenski genauer verfolgen zu können.

[17] L. BICELLI, *Ann. Chim.* (*Rom*), **48**, 749 (1958).

[18] L. BICELLI, *Nuovo cemento*, **9**, 184 (1958).

[19] F. BASOLO, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 4393 (1950).

[20] C. BALLHAUSEN und K. JÖRGENSEN, *Kgl. danske Vindenskab. Selskab, Mat. fys. Medd.*, **29**, 14, (1955).

[21] Y. SHIMURA, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **25**, 49 (1952).

[22] V. USPENSKI, *Trans. Inst. Pure Chem. Reagents U.S.S.R.*, **13**, 1 (1933).

V. Carasitti und Mitarbeiter [27,28] studierten die Wechselwirkung zwischen den $s$-, $p$-, $d$-Orbitalen des Zentralatoms und den Ligandenorbitalen und wiesen darauf hin, daß für die Komplexe vom $[MeA_4X_2]$-Typus die höchste Wechselwirkung beim Isomer mit der geringsten Isomerie (*cis*) stattfindet. Da die Überlappung für diese Symmetrie größer ist, was zur Bildung von festeren chemischen Bindungen führt, geht hervor, daß die *cis*-Form die größere Stabilität aufweist, d.h. daß in unserem Falle die gelbe Form etwas stabiler als die violette ist.

Das Studium der elektronischen Absorptionsspektren im sichtbaren Bereich führt zur gleichen Schlußfolgerung, zu der auch die chemischen und Infrarotuntersuchungen geführt haben u.zw. daß der gelben Form die *cis*-Struktur und der violetten Form die *trans*-Struktur entspricht.

## SCHLUSSFOLGERUNGEN

Auf Grund der erzielten Verbindungen durch Einwirkung des Orthophenanthrolins und des $\alpha\alpha'$ -Dipyridyls auf die gelbe und violette $[FePy_4\,(SCN)_2]$-Komplexverbindung kann gesagt werden, daß die gelbe Form die *cis*-Struktur und die violette Form die *trans*-Struktur aufweist.

Die Dipolmomentbestimmungen, die für die violette Form in einer Chloroformlösung vorgenommen wurden, ergaben einen kleinen Wert für $\mu$ (2,73 *D*), was auf eine *trans*-Struktur hinweist.

Wie aus den Schwingungsspektren in Infrarot hervorgeht, sind bei den Isomeren des $[FePy_4(SCN)_2]$-Komplexes die SCN-Gruppen vom Rhodanidtypus.

Im Infrarotspektrum der gelben Form erscheint das Band *9a* verdoppelt. Ein Fermi-Resonanzmechanismus kann zur Erklärung dieser Spaltung vorgeschlagen werden.

Im sichtbaren Bereich der Absorptionsspektren kann für jedes Isomer ein breites Band beobachtet werden, das einer Ladungsübertragung zugeschrieben wird. Diese Spektren bestätigen die Regel von Uspenski.

Die gelbe Form ist stabiler als die violette, gemäß der Theorie von O.Salvetti und V. Carasitti.

Schlußfolgernd kann gesagt werden, daß sowohl die chemischen als auch die physikalisch-chemischen Bestimmungen erwiesen haben, daß der gelben Verbindung die *cis*-Struktur und der violetten Verbindung die *trans*-Struktur entspricht.

---

[23] K. JÖRGENSEN, *Acta Chem. Scand.*, **11**, 151 (1957).

[24] E. KÖNIG und H. SCHLÄFER, *Z. physik. Chem. (Leipzig)*, **26**, 371 (1960).

[25] H. SCHLÄFER und E. KÖNIG, *Z. physik. Chem. (Leipzig)*, **30**, 145 (1961).

[26] S. MATAGA und N. MATAGA, *Z. physik. Chem. (Leipzig)*, **33**, 374 (1962).

[27] V. CARASITTI und O. SALVETTI, *Ann. Chim. (Rom)*, **48**, 845 (1958).

[28] O. SALVETTI, *Gazzetta*, **86**, 144 (1956).

Revue Roumaine de Chimie, **9**, 51 — 63 (1964)

# ÉTUDE DES COMBINAISONS COMPLEXES AUX DÉRIVÉS DIPHÉNYLIQUES. IX. ÉTUDE DES SPECTRES IR DE QUELQUES COMBINAISONS COMPLEXES FORMÉES PAR LE $CuCl_2$ AVEC DES DÉRIVÉS DIAMINODIPHÉNYLIQUES

CONST. GH. MACAROVICI, G. SCHMIDT et ERIKA HAMBURG

Université de Cluj, Laboratoire de chimie générale

*Reçu le 18 novembre 1963*

On a étudié les spectres d'absorption dans l'IR de quelques *o,o'*-, *m,m'*-diaminodiphényle, benzidine, 2,7-diaminofluorène et *p*-amino-diphényle, ainsi que de leurs complexes d'addition avec le $CuCl_2$, dans le domaine de fréquences compris entre 400 et 3600 $cm^{-1}$. Dans le complexe avec *o,o'*-diaminodiphényle, de la forme $[Cu\ diamine_2]\ Cl_2$, l'atome de cuivre relie d'une manière tétracoordinée les deux molécules de diamine, lesquelles forment, chacune, par chélation un heptacycle.

Dans plusieurs notes précédentes [1-6] nous avons décrit les synthèses de quelques complexes formés par des dérivés diaminodiphényliques, et étudié, par la voie photocolorimétrique[8] ou spectrophotométrique, l'existence de quelques-uns d'entre eux en solution, en déterminant aussi leurs constantes de stabilité.[9]

Dans ce travail nous avons enregistré les spectres d'absorption dans l'IR, de quelques-uns de ces complexes formés avec du cuivre et des dérivés mono- et diaminodiphényliques libres correspondants, notamment :

1. *p*-aminodiphényle [10]
2. *o,o'*-diaminodiphényle [11]

---

[1] G. Spacu, *Bull. Soc. Sc. Cluj*, **2**, 187 (1924) ; **3**, 285 (1927) ; **4**, 210 (1928).

[2] G. Spacu et Const. Gh. Macarovici, *Bull. Soc. Sc. Cluj*, **6**, 95, 401 (1931) ; **7**, 227, 245, 286 (1935) ; *Bull. Sci. de l'Académie Roumaine*, **20**, 1 (1938).

[3] Const. Gh. Macarovici et G. Schmidt, *Studii şi Cercetări Chim.* (*Fil. Cluj*), **10**, 59, 245 (1959) ; *Studia Universitatis Babeş-Bolyai, Seria I Fasc. 2 Chemia*, 103 (1960).

[4] Const. Gh. Macarovici, *Bull. Sect. Sci. Académie Roumaine*, **23**, 61 (1940).

[5] Const. Gh. Macarovici et Maria Macarovici, *Rev. Chim.* (*Acad. R.P.R.*) **3**, 19, 209 (1958).

[6] Const. Gh. Macarovici et A. Dorutiu, *Studia Universitatis Babeş-Bolyai, Seria I, Fasc. 2 Chemia*, 97 (1960).

[7] W. J. Orville-Thomas, A. E. Parsons et C. P. Ogden, *Chem. Soc.*, **1958**, 1047.

[8] Const. Gh. Macarovici et G. Schmidt, *Rev. Chim.* (*Acad. R.P.R.*), **7**, 303 (1962).

[9] Const. Gh. Macarovici et G. Schmidt, sous presse.

[10] H. Hübner, *Ann. Chem. Pharm.*, **9—10**, 340 (1881)

[11] St. Niementowschi, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **34**, 3327 (1901).

3. *m,m'*-diaminodiphényle [11]
4. benzidine
5. 2,7-diaminofluorène [12,13]
6. $CuCl_2$. (*p*-aminodiphényle)$_2$ [9]
7. $CuCl_2$.(*o.o'*-diaminodiphényle)$_2$ [9]
8. $CuCl_2$. (*m,m'*-diaminodiphényle) [9]
9. $CuCl_2$.(benzidine) [1]
10. $CuCl_2$.(2,7-diaminofluorène) [13]

Nous avons étudié l'influence exercée par le cation $Cu^{2+}$ sur les groupes aminés des dérivés amino- et diaminodiphényliques susmentionnés, par comparaison avec les combinaisons formées par l'aniline avec des sels de cuivre, combinaisons étudiées par Barvinok et ses collab.[14] En outre, en nous fondant sur les modifications de l'absorption dans l'IR des complexes de cuivre par rapport aux spectres des amines libres et en calculant certaines constantes des données spectrales, nous avons essayé de formuler quelques conclusions quant à la structure probable de ces combinaisons complexes.

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les substances utilisées dans ce travail ont été synthétisées d'après les données de la littérature susmentionnée pour chacune ; la benzidine utilisée est celle du commerce.

Les spectres ont été enregistrés avec l'appareil UR 10 — Zeiss, Jena, à double faisceau de rayons, pour la région spectrale de 400 à 3600 $cm^{-1}$.

Les substances ont été examinées sous la forme de pastilles dans du KBr (1 mg de substance/300 mg de KBr), et pour les vibrations $\nu_s$ et $\nu_a$ des groupes $NH_2$ des amines libres également dans des solutions diluées dans du benzène (10 mg/ml).

Pour les vibrations des liaisons NH et CN, le nombre d'ondes par $cm^{-1}$ est reporté dans le tableau 1.

## RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

En comparant les spectres et les chiffres consignés dans le tableau 1, on s'aperçoit que les bandes des vibrations ($\nu_s$ et $\nu_a NH_2$, $\nu CN$, $\delta NH_2$, $\delta' NH_2$) pour les amines libres, dans le cas de la formation de la liaison coordinatrice avec l'ion $Cu^{2+}$, subissent un déplacement vers des nombres d'ondes plus petits. Ainsi :

---

[12] CH. COURTOT, *Ann. Chim. (France)*, **14**, 80 (1930)
[13] J. SCHMIDT et W. HINDERER, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **64**, 1793 (1931).
[14] M. S. BARVINOK et Y. S. VARCHAVSKI, *Zhur. Neorg. Khim.*, **6**, 851, 1125 (1961).

*Tableau 1*

| Nº corr. | Combinaison | Etat | $\nu_s$ $NH_2$ | $\nu_a$ $NH_2$ | $\nu$ C—N | $\delta$ $NH_2$*) | $\delta NH_2$**) | $\delta' NH_2$***) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Aniline[14] | solution | 3 390 | 3 472 | | | | 3 205 |
| 2 | Aniline[16] | vapeurs | 3 416 | 3 497 | | | | |
| 3 | *p*-aminodiphényle | sol. benzène | 3 380 mi | 3 472 m | | | | |
| 4 | Benzidine | ,, | 3 378 i | 3 460 mi | | | | |
| 5 | *m, m'*-diamino-diphényle | ,, | 3 380 mi | 3 469 m | | | | |
| 6 | *o, o'*-diamino-diphényle | ,, | 3 378 mi | 3 470 m | | | | |
| 7 | 2,7-diamino-fluorène | ,, | 3 370 mi | 3 460 m | | | | |
| 8 | Aniline[14] | liquide | 3 353 | 3 432 | 1 280 | | 1 626 | 3 226 |
| 9 | *p*-aminodiphényle | pastilles KBr | 3 292 mi | 3 410 mi<br>3 378 mi | 1 260 mi | | 1 605 i | 3 205 m |
| 10 | Benzidine | ,, | 3 320 mi | 3 390 mi | 1 267 i | | 1 615 mi | 3 202 mi |
| 11 | *m, m'*-diamino-diphényle | , | 3 325 i | 3 432 i<br>3 402 i | 1 262 mi | | 1 620 ti | 3 202 mi |
| 12 | *o, o'*diamino-diphényle | ,, | 3 280 mi | 3 395 mi<br>3 380 mi | 1 295 mi<br>1 300 mi | | 1 625 i | 3 180 i |
| 13 | 2,7-diamino-fluorène | ,, | 3 305 i | 3 380 i | 1 205 i | | 1 610 i | 3 210 i |
| 14 | $CuCl_2$. (aniline)$_2$[14] | ,, | 3 226 | 3 284 | | | 1 600<br>1 555 | 3 145 |
| 15 | $CuCl_2$. (*p*-amino-diphényle)$_2$ | ,, | 3 210 i | 3 295 m | 1 237 f | 1 080 mi | 1 564 mi | 3 115 m |
| 16 | $CuCl_2$ Benzidine | ,, | 3 220 i | 3 292 i | 1 230 m | 1 085 ti | 1 564 mi | 3 111 m |
| 17 | $CuCl_2$.*m, m'*-di-aminodiphényle | ,, | 3 228 ti | 3 305 i<br>3 280 i | 1 220 m | 1 104 ti | 1 570 i | 3 119 mi |
| 18 | $CuCl_2$.(*o*, o'-di-aminodiphényle)$_2$ | ,, | 3 150 mi<br>3 195 mi | 3 255 l | 1 234 fm | 1 087 ti<br>1 075 i | 1 570 mi | 3 075 ti |
| 19 | $CuCl_2$.2,7-di-aminofluorène | ,, | 3 185 i | 3 305 i | 1 220 mi | 1 080 i | 1 572 i | 3 120 i |

*) = twist
**) = scissors
***) = scissors

Les vibrations d'allongement symétriques et antisymétriques du groupe $NH_2$ qui, pour le *p*-aminodiphényle, la benzidine, le *m,m'*- et le *o,o'*-diaminodiphényle à l'état solide, se trouvent autour de 3300 $cm^{-1}$, respectivement de 3400 $cm^{-1}$, apparaissent pour les complexes à environ 3200, respectivement 3300 $cm^{-1}$, se déplaçant de 80 à 100 $cm^{-1}$ vers des nombres d'onde plus petits. Dans le cas du 2,7-diaminofluorène, ces vibrations se trouvent à 3310, respectivement à 3380 $cm^{-1}$ par rapport aux 3185 et 3305 $cm^{-1}$ de la combinaison complexe de cuivre. En même temps, dans toutes les combinaisons complexes, l'intensité des bandes mentionnées augmente.

Les vibrations d'allongement de la liaison C—N, situées pour les amines libres entre 1260 et 1290 $cm^{-1}$ (dans le cas du 2,7-diaminofluorène à 1250), se déplacent dans les combinaisons complexes de 1220 à 1235 $cm^{-1}$, et leur intensité diminue.

Les vibrations de déformation du groupe $NH_2$ qui, pour les amines libres, se trouvent entre 1610 et 1625 $cm^{-1}$, se déplacent également, dans le cas des combinaisons complexes, à 1564 — 1572 $cm^{-1}$.

Ces faits prouvent que la liaison entre métal et ligand s'établit par l'atome d'azote, et que cette liaison influe sur les vibrations des groupes $NH_2$ et sur les liaisons C—N des amines.

On constate en outre que pas un seul des groupes $NH_2$ des dérivés diaminodiphényliques ne reste libre, dès que se forme le complexe avec l'ion métallique, ce qui constitue une indication importante dont on peut déduire la structure des molécules des complexes analysés.

De plus, il existe dans les spectres des substances étudiées une bande dans le domaine 3180—3205 $cm^{-1}$ pour les amines libres, respectivement dans le domaine 3111—3120 $cm^{-1}$ pour les combinaisons complexes, qui a été notée par $\delta' NH_2$. Il est probable qu'autour de 3200 $cm^{-1}$ cette bande soit due à la première harmonique supérieure de la vibration $\delta$ $NH_2$ ($2 \times 1600$).

Par ailleurs, dans tous les spectres des combinaisons complexes étudiées, il apparaît une bande intense à 1080 $cm^{-1}$, qui fait défaut dans les spectres des ligands libres. Cette bande s'observe aussi dans les spectres des complexes formés par l'aniline avec du $CuCl_2$ ou du $CuBr_2$ (Barvinok). Son apparition doit être en rapport avec la formation du complexe. M. E. Baldwin[15] suppose que cette bande, située dans la région 1085—1067 $cm^{-1}$, doit être attribuée à une vibration d'allongement du squelette de la molécule dans les composés ayant des substituants à l'atome de carbone. Mais on pourrait aussi l'attribuer à une nouvelle déformation du groupe $NH_2$, lorsqu'il se lie dans le complexe, comme le montre G. Newman et D. B. Powell.[16]

Selon J. Chatt et ses collab.[17], les complexes des amines primaires ont une tendance manifeste à former des liaisons intermoléculaires, intégralement ou seulement en partie. Nous inclinons à croire que ce fait est valable même dans le cas des amines libres. Ainsi, en comparant les valeurs des nombres d'ondes des vibrations $\nu_a$ et $\nu_s$ de la fonction $NH_2$ de l'aniline d'après les données de W. J. Orville — Thomas et collab.[7] avec celles de Barvinok[14] (tableau 1), on constate une diminution de ces valeurs dans le sens : aniline à l'état de vapeurs→aniline en solution→aniline liquide→aniline liée dans le complexe.

---

[15] M. E. BALDWIN, *Spectrochim. Acta*, **18**, 1455 (1962).
[16] G. NEWMAN et D. B. POWELL, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 3447.
[17] J. CHATT, L. A. DUNCANSON et L. M. VENANZI, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **8**, 67 (1958).

La même variation dans le même sens peut être constatée aussi dans le cas de l'aminodiphényle, des diaminodiphényles et du diaminofluorène ; il s'agit du passage des amines libres à l'état de solution vers l'état solide et vers les amines liées dans un complexe.

Le fait que dans le cas de l'aniline liquide, respectivement des diamines solides, il apparaît un déplacement des vibrations $\nu_a$NH et $\nu_s$NH vers des nombres d'ondes plus petits, par rapport au spectre des mêmes amines à l'état de vapeurs, respectivement de solution, montre que même entre les molécules des bases libres il se forme une certaine liaison. C'est ce qui plaide pour la supposition qu'à l'état liquide, respectivement solide, les substances étudiées se trouvent en forme associée, [18] dimérisée ou polymérisée, même si les liaisons sont plus faibles. Il est très probable que l'association des molécules se produit par l'intermédiaire des ponts d'hydrogène, $H-N\cdots H-N$, entre les groupes aminés de deux molécules différentes.

## CALCUL DE QUELQUES CONSTANTES

Certaines données des spectres IR permettent de calculer la constante de force $f$ de la liaison $N-H$, de l'angle de valence $\widehat{HNH}$ ($\theta$), ainsi que le poids supplémentaire $\Delta q$ de l'atome d'azote du groupe aminé.

Selon J. W. Linnett,[19] il existe les relations suivantes entre les fréquences antisymétriques et symétriques $\nu_a$ et $\nu_s$ des groupes triatomiques HNH, l'angle de valence $\theta$ et la constante de force $f$ de la liaison $N-H$ :

$$4\pi^2 c^2 \nu_a^2 = f\left(\frac{1}{m\mathrm{H}} + \frac{2}{m\mathrm{N}}\sin^2\frac{\theta}{2}\right)$$

et

$$4\pi^2 c^2 \nu_s^2 = f\left(\frac{1}{m\mathrm{H}} + \frac{2}{m\mathrm{N}}\cos^2\frac{\theta}{2}\right),$$

où $m$H et $m$N sont les masses des atomes d'hydrogène et d'azote, et $c$ la vitesse de la lumière.

---

[18] E. WEITZ, *Liebigs Ann. Chem.*, **410**, 117 (1955).

[19] J. W. LINNETT, *Trans. Faraday Soc.*, **41**, 223 (1945).

Si l'on résout ces équations en fonction de $f$ et de $\sin^2 \frac{\theta}{2}$ on obtient les relations suivantes :

$$f = 2\pi^2 c^2 \frac{m\mathrm{H} \cdot m\mathrm{N}}{m\mathrm{H} + m\mathrm{N}} (\nu_a^2 + \nu_s^2)$$

et

$$\sin^2 \frac{\theta}{2} = \frac{1}{2} + \frac{m\mathrm{H} + m\mathrm{N}}{2m\mathrm{H}} \cdot \frac{\nu_a^2 - \nu_s^2}{\nu_a^2 + \nu_s^2} \cdot$$

En remplaçant les constantes connues par leurs valeurs numériques, on obtient les formules suivantes qui ont été utilisées pour le calcul :

$$f = 2{,}769 \cdot 10^{-2}(\nu_a^2 + \nu_s^2) \text{ dyn/cm} \quad \text{et} \quad \sin^2 \frac{\theta}{2} = 0{,}5 + 7{,}448 \frac{\nu_a^2 - \nu_s^2}{\nu_a^2 + \nu_s^2} \cdot$$

Le poids supplémentaire de l'atome d'azote $\Delta q$ a été calculé par la formule empirique donnée par Linnett,[19] utilisée aussi par Barvinok,[14] ainsi que les autres formules :

$$f = f^0 - 1{,}2\,\Delta q, \quad \text{respectivement} \quad \Delta q = \frac{f^0 - f}{1{,}2},$$

où $f^0$ est la constante de force pour la liaison NH de l'amine libre en solution et $f$ la constante de force pour la combinaison dans laquelle le groupe $NH_2$ est engagé dans le complexe ; $\Delta q$ pour les amines libres qui se trouvent dans la solution a été considérée égale à zéro et étudiée comparativement, en considérant que l'effet principal est dû à la coordination.

Dans les combinaisons où, dans le spectre IR, sont apparues des bandes d'absorption dédoublées, on a calculé les constantes ci-dessus pour chaque bande dédoublée. Les valeurs des constantes calculées sont consignées dans le tableau 2.

Les chiffres reportés sur le tableau 2 pour la constante de force $f_{NH}$ révèlent une diminution progressive de cette constante correspondant à la liaison N—H, à partir des amines libres en solution ($6{,}46-6{,}50.10^{-5}$ dyn/cm), à l'état solide ($6{,}18-6{,}29.10^{-5}$ dyn/cm) aux amines liées dans le complexe ($5{,}72-5{,}88.10^{-5}$ dyn/cm). Ces valeurs concordent avec celles obtenues par Barvinok [14] dans le cas des complexes des halogénures de cuivre avec l'aniline, quand la constante de force $f_{NH}$ diminue à partir de l'aniline en solution ($6{,}45.10^{-5}$ dyn/cm), à l'aniline liquide ($6{,}38.10^{-5}$ dyn/cm) vers l'aniline liée dans le complexe ($5{,}87.10^{-5}$ dyn/cm).

Les constantes de force calculées en vertu des nombres d'onde des vibrations $\nu_a$ et $\nu_s$ diminuent dans le même sens et soulignent la supposition d'une association des molécules des amines respectives.

En comparant les valeurs obtenues pour les complexes formés avec l'aniline avec celles des complexes à dérivés aminodiphényliques,

Tableau 2

| N° corr. | Combinaison | Etat | Constante de force $f_{NH}$ dyn/cm | Angle de valence θ degrés | Poids supplémentaire à l'atome d'azote $\Delta q$ | Remarques |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Aniline | vapeurs | $6,62.10^{-5}$ | — | — | Orville-Thomas [16] |
| 2 | Aniline | solution | $6,56.10^{-5}$ | 111 | 0,00 | calculé par nous d'après Barvinok [14] |
| 3 | *p*-aminodiphényle | sol. benzène | $6,50.10^{-5}$ | 113 | 0,00 | nos déterminations |
| 4 | Benzidine | ,, | $6,47.10^{-5}$ | 111 | 0,00 | ,, |
| 5 | *m, m'*-diaminodiphényle | ,, | $6,49.10^{-5}$ | 113 | 0,00 | ,, |
| 6 | *o, o'*-diaminodiphényle | ,, | $6,49.10^{-5}$ | 114 | 0,00 | ,, |
| 7 | 2,7-diaminofluorène | ,, | $6,46.10^{-5}$ | 113 | 0,00 | ,, |
| 8 | Aniline | liquide | $6,38.10^{-5}$ | 111 | 0,00 | d'après Barvinok [14] |
| 9 | *p*-aminodiphényle | pastilles KBr | $\left.\begin{array}{l}6,22.10^{-5}\\6,16.10^{-5}\end{array}\right\}6,19$ | 122<br>113 | 0,258 | nos déterminations |
| 10 | Benzidine | ,, | $6,23.10^{-5}$ | 108 | 0,200 | ,, |
| 11 | *m, m'*-diaminodiphényle | ,, | $\left.\begin{array}{l}6,32.10^{-5}\\6,26.10^{-5}\end{array}\right\}6,29$ | 118<br>110 | 0,166 | ,, |
| 12 | *o, o'*-diaminodiphényle | ,, | $\left.\begin{array}{l}6,17.10^{-5}\\6,14.10^{-5}\end{array}\right\}6,15$ | 121<br>117 | 0,286 | ,, |
| 13 | 2,7-diaminofluorène | ,, | $6,18.10^{-5}$ | 110 | 0,233 | ,, |
| 14 | $CuCl_2$. (aniline)$_2$ | ,, | $5,87.10^{-5}$ | 105 | 0,57 | d'après Barvinok [14] |
| 15 | $CuCl_2$.(*p*-aminodiphényle)$_2$ | ,, | $5,86.10^{-5}$ | 113 | 0,534 | nos déterminations |
| 16 | $CuCl_2$.Benzidine | ,, | $5,87.10^{-5}$ | 109 | 0,500 | ,, |
| 17 | $CuCl_2$.*m,m'*-diaminodiphényle | ,, | $\left.\begin{array}{l}5,91.10^{-5}\\5,86.10^{-5}\end{array}\right\}5,88$ | 111<br>104 | 0,508 | ,, |
| 18 | $CuCl_2$.(*o,o'*-diaminodiphényle)$_2$ | ,, | $\left.\begin{array}{l}5,86.10^{-5}\\5,72.10^{-2}\\5,76.10^{-5}\end{array}\right\}5,78$ | 119<br>112<br>106 | 0,641 | ,, |
| 19 | $CuCl_2$.2,7-diaminofluorène | ,, | $5,83.10^{-5}$ | 123 | 0,525 | ,, |

étudiés par nous, on peut conclure que la force de liaison entre le groupe aminé et le générateur de complexe (dans ce cas $Cu^{2+}$) est de la même nature et environ de la même intensité. Par conséquent, les considérations théoriques faites par Barvinok et ses collaborateurs pour les complexes à l'aniline sont entièrement valables pour les complexes amino- et diaminodiphényliques.

On sait que dans une amine aromatique libre il y a une interaction entre le système d'électrons $\pi$ du cycle aromatique et le couple d'électrons non participants de l'atome d'azote, dans le sens de l'attraction de ceux-ci vers l'atome de carbone de l'anneau benzénique lié à l'azote. A la suite de ce déplacement d'électrons, la liaison C-N acquiert un caractère de liaison double, que l'on peut représenter de manière schématique de la façon suivante : $\overset{\ominus}{\mathrm{C}}\overset{\rule{2em}{0.4pt}}{\cdots\cdots}\overset{\oplus}{\mathrm{N}}$. Ce déplacement d'électrons provoque un changement des orbitaux de l'atome d'azote, celui-ci passant de l'état $p^3$ à l'état $sp^2$. On sait aussi[7] qu'à l'etat $p^3$ correspond un angle de valence $\widehat{\mathrm{HNH}}$ de 90°, le groupe aminé formant une pyramide (cas des amines aliphatiques) ; à l'état $sp^2$, par contre, correspond un angle de 120°, et le groupe aminé forme un triangle équilatéral (cas des amines aromatiques). Par conséquent, le changement se manifeste aussi dans la valeur de l'angle de valence. L'interaction mentionnée plus haut n'a pas lieu dans le cas des amines aliphatiques ; il doit donc exister une différence dans le spectre de vibration $\nu$ C—N dans les deux cas. En effet, pour les amines aliphatiques la bande d'absorption correspondant à la vibration $\nu$ C—N s'inscrit à 1220 $cm^{-1}$ environ, tandis que dans le cas des amines aromatiques libres la valeur est plus grande (environ 1280 $cm^{-1}$). Le fait que, dans le cas des amines étudiées par nous à l'état solide, la vibration respective apparaît à des valeurs moindres (1250 à 1270 $cm^{-1}$) confirme une fois de plus notre supposition quant à l'existence d'une association quelconque entre les molécules d'amine.

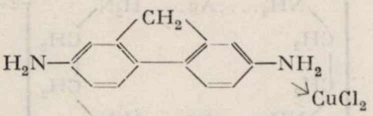
Lorsque le groupe aminé est engagé dans le complexe, le générateur de complexe attire le couple d'électrons non participants de l'atome d'azote, diminuant ainsi l'interaction entre celui-ci et le système d'électrons $\pi$ du cycle benzénique. Le système de liaison $\overset{\ominus}{\mathrm{C}}\overset{\rule{2em}{0.4pt}}{\cdots\cdots}\overset{\oplus}{\mathrm{N}}$ se rompt et la vibration $\nu$ C — N devra apparaître pour des valeurs moindres, proches des valeurs trouvées dans le cas des amines aliphatiques. Pour les complexes diaminodiphényliques on remarque une diminution des nombres d'onde correspondant à la vibration $\nu$ C—N jusqu'à environ 1230 $cm^{-1}$. Il se produit en même temps une diminution de l'intensité des bandes d'absorption respectives. C'est là qu'intervient aussi l'influence de l'anion $Cl^-$, des complexes avec du $CuCl_2$, qui fait diminuer la capacité d'accepter des électrons du $Cu^{2+}$. C'est aussi grâce à cette liaison[17] partiellement covalente entre $Cu^{2+}$ et $Cl^-$ qu'est plus réduite la transformation des orbitaux $p^3$ en hybride $sp^2$, ce qui provoque une variation beaucoup plus petite de la valeur de l'angle de valence $\widehat{\mathrm{HNH}}$. Ainsi qu'il ressort du tableau 2, les variations de l'angle sont petites, ce qui est en pleine concordance avec les considérations de Barvinok[14] et de E. Weitz.[18]

## CONSIDÉRATIONS SUR LA STRUCTURE DES COMPLEXES ÉTUDIÉS

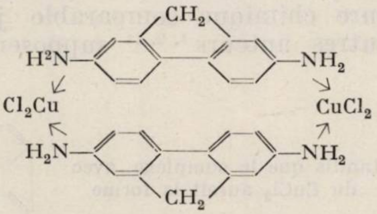
De la situation des bandes $\nu_a$NH et $\nu_s$NH dans le spectre IR des complexes étudiés, on peut déduire que les deux fonctions aminées des dérivés diaminodiphényliques et de diaminofluorène sont liées dans le complexe.

Cette situation nous autorise à formuler quelques conclusions quant à la structure du complexe [$CuCl_2$.2,7-diaminofluorène], en premier lieu, et, par analogie, quant à la structure du complexe [$CuCl_2$. benzidine] et des autres complexes étudiés.

J. Schmidt et W. Hinderer,[13] qui, pour la première fois, ont préparé le complexe [$CuCl_2$. 2,7-diaminofluorène], ont établi, par analyse, que celui-ci a le rapport de combinaison 1 Cu : 1 amine. Si la molécule était monomère, c'est-à-dire



alors dans le spectre IR de cette substance auraient dû apparaître, outre le déplacement des fréquences antisymétriques et symétriques de la fonction aminée liée dans le complexe, les fréquences normales correspondant à la fonction aminée libre. Mais ce phénomène n'a pas lieu parce que dans le spectre IR ne sont enregistrées que les fréquences $\nu_a$NH et $\nu_s$NH déplacées vers des nombres d'onde plus petits. En conséquence, le complexe avec du diaminofluorène possède une autre forme structurale. Vu qu'un courbement de la molécule du 2,7-diaminofluorène, similaire à la formule de la benzidine, supposé par Kaufler [20] et d'autres auteurs [1, 2, 21] n'est guère possible, c'est la forme dimère du complexe qui demeure la forme la plus probable, car le rapport de combinaison (1 : 1) y subsiste. Cette structure dimère peut être représentée de la façon suivante :



Mais il ne faut pas exclure non plus la possibilité d'une polymérisation plus avancée, de forme linéaire :

— Me — diamine — Me — diamine — Me — diamine —

ou plutôt annulaire, de telle sorte que la fonction aminée ne reste pas libre et que le rapport de combinaison (1 : 1) y persiste. De telles combinaisons complexes à structures dimérisées ou polymérisées en forme de chaîne ont été envisagées par G. Schwarzenbach et collab. [22] pour les complexes d'argent et d'éthylènediamine (forme *trans*), étudiés par la méthode cryoscopique aussi par G. Newman et D. B. Powell [16] pour les complexes formés par l'argent et le mercure avec l'éthylènediamine, étudiés à l'aide du spectre IR ; par exemple :

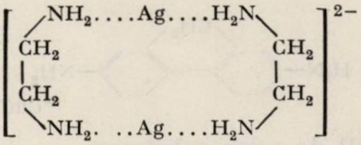
---

[20] F. KAUFLER, *Liebigs Ann. Chem.*, **351**, 151 (1907); *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **40**, 3250 (1907).

[21] S. PRASARD et coll., *J. Indian Chem. Soc.*, **33**, 838 (1956); **35**, 811 (1958); **37**, 347 (1960).

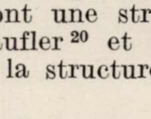
$$Ag^+ - [H_2N - CH_2 - CH_2 - NH_2Ag^+]_n^-$$

Cependant les auteurs cités [16, 22] estiment que la plus probable est la structure dimère de la forme :

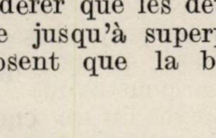


Selon les données analytiques, le complexe avec de la benzidine, [$CuCl_2$ . benzidine], a le même rapport de combinaison (1Cu : 1Bzd) que le complexe avec le 2,7-diaminofluorène. Ces deux amines aromatiques ont des comportements chimiques très ressemblants. Par exemple, toutes les deux donnent des sulfates difficilement solubles ; avec certains sels, elles donnent des combinaisons complexes de même rapport de combinaison et se ressemblent même par leur aspect extérieur (couleur). Le calcul des constantes d'instabilité des complexes de $CuCl_2$ avec les deux amines a conduit à des valeurs voisines [9]. Ces ressemblances résultent du fait que la molécule du 2,7. diaminofluorène contient le squelette de la benzidine. Tous ces comportements nous autorisent à considérer que les deux complexes ont une structure chimique comparable jusqu'à superposition.

Kaufler [20] et d'autres auteurs [1, 2, 21] supposent que la benzidine possède la structure :



tandis que le complexe avec du $CuCl_2$ aurait la forme



Dans ce cas, la benzidine occuperait deux points de coordination avec le même atome central, et le rapport de combinaison est celui qui a été trouvé par l'analyse, 1Cu : 1Bzd. Si, dans le complexe, la benzidine s'engageait par une seule fonction aminée, il faudrait que ce fait se manifeste dans le spectre IR de la substance. Mais, tant dans le cas du complexe avec de la benzidine, que dans celui avec du 2,7-diaminofluorène il n'apparaît que deux bandes d'absorption déplacées par rapport à leur position normale dans le spectre IR des amines libres et correspondant à $\nu_a$NH et $\nu_s$NH, ce qui revient à dire que les deux groupes $NH_2$ sont liés à l'atome générateur du complexe.

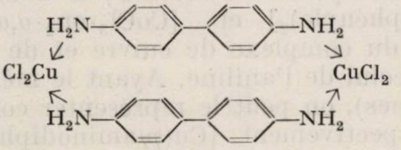
---

[22] G. Schwarzenbach, *Helv. Chim. Acta*, **35**, 2337 (1952) ; **36**, 23 (1953).

La structure du complexe, supposée en vertu de la formule de la benzidine donnée par Kaufler, implique une très grande tension dans la molécule respective, ce qui conduit à une stabilité minimale de ces types de complexes. En réalité, ces complexes s'obtiennent très facilement et ils sont assez stables, voire même en solution, conformément aux constantes d'instabilité.

Hieber et Ries [23] ont été les premiers à donner à la molécule du complexe $[ZnCl_2 \cdot Bzd]$ une formule dimère, dans laquelle la benzidine apparaît sous forme « étendue ». Cette formule n'était toutefois fondée sur aucune détermination physique ou physico-chimique.

Compte tenu de la ressemblance entre les amines libres et les complexes correspondants, ainsi que de l'aspect de leur spectre IR, nous considérons que le complexe avec de la benzidine existe lui aussi sous forme dimère voire même polymère, du moins à l'état solide, le dimère ayant une structure identique à celle du complexe avec le 2,7-diaminofluorène :



La situation est la même dans le cas du complexe $[CuCl_2$ *m*, *m'*-diaminodiphényle].

La détermination du poids moléculaire pourrait confirmer la forme dimérisée ou polymérisée. Jusqu'ici on n'a pourtant pas trouvé de dissolvant adéquat qui permette la dissolution, sans décomposition, des complexes que nous avons étudiés. P. Pfeiffer et collab. [24, 25], ayant étudié les complexes du Cu avec les bases de Schiff formées par l'aldéhyde salicylique avec les phénylènediamines ou la benzidine, ont trouvé finalement la possibilité de déterminer les poids moléculaires. Les valeurs obtenues ont montré que le complexe respectif résultant du cuivre et de la base de Schiff avec la benzidine est dimère. Les auteurs en tirent la conclusion que la benzidine liée dans le complexe a la structure « étendue » et ils formulent le complexe étudié d'une façon correspondante.

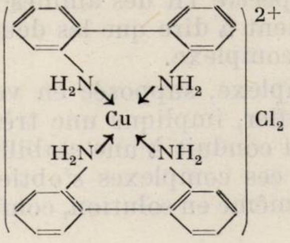
Le complexe $[CuCl_2 \cdot (o,\ o'\text{-diaminodiphényle})_2]$ contient un atome de cuivre tetracoordiné, formant un monomère. Les points coordinateurs sont, bien entendu, occupés par les quatre groupes aminés de deux molécules de diamine ; dans ce cas il se forme deux cycles de 7 atomes chacun.

---

[23] W. HIEBER et K. RIES, *Z. anorg. Chem.*, **180**, 105 (1929).

[24] P. PFEIFFER, E. BREITH, E. LÜBBE et T. TSUMAKI, *Liebigs Ann. Chem*,. **503**, 84 (1933).

[25] P. PFEIFFER et H. PFINTZER, *J. prakt. Chem.*, **145**, 243 (1936).



Si l'on tient compte du fait que les ions de chlore de $CuCl_2$ forment des liaisons partiellement covalentes avec l'atome de cuivre,[17] on peut présumer que, par la coordination des quatre groupes aminés à l'atome central, les liaisons partiellement covalentes dans $Cl^-$ faiblissent et deviennent plus nettement des liaisons ioniques. Dans ce cas, le complexe avec du *o, o'*-diaminodiphényle peut se présenter sous la forme suivante :

$$[Cu\ (o,o'\text{-diaminodiphényle})_2]Cl_2$$

Middleton[26] a également supposé que les complexes se forment par la fermeture d'un cycle de 7 atomes ; il a obtenu les complexes : $[CoCl_3(o,o'\text{-diaminodiphényle})_2]$ et $[CoCl_3 \cdot en_2 \cdot o,o'\text{-diaminodiphényle}]^-$.

Le spectre IR du complexe de cuivre et de *p*-aminodiphényle est presque identique à celui de l'aniline. Ayant le même rapport de combinaison (1 Cu : 2 amines), on peut le représenter comme il suit : $[CuAn_2Cl_2]$ respectivement $[Cu(p\text{-aminodiphényle})_2Cl_2]$, où $Cu^{2+}$ demeure tétracoordiné, tout comme l'atome central.

## CONCLUSIONS

On a enregistré les spectres d'absorption dans l'IR des dérivés *o, o'-, m, m' -, p, p'*-diaminodiphényle, 2,7-diaminofluorène et *p*-aminodiphényle ainsi que ceux de leurs combinaisons d'addition avec du $CuCl_2$, dans les domaines de fréquence de 400 à 3600 $cm^{-1}$. Grâce aux valeurs des fréquences des valences NH, on a calculé la grandeur de la constante de force de la liaison NH, l'angle de valence $\widehat{HNH}$ et le poids supplémentaire de l'atome d'azote $\Delta q$.

En comparant les spectres dans l'IR et les constantes de force NH des dérivés mono- et diaminodiphényliques libres avec ceux de l'aniline, on constate une ressemblance marquée. Ce fait révèle que le groupe aminé, qu'il soit substitué à un seul cycle benzénique ou à un groupe de deux cycles, tel que le biphényle, ou bien qu'il y ait deux groupes aminés liés au biphényle, se comporte de façon similaire.

---

[26] MIDDLETON, cité d'après I. C. BAILAR, «Chemistry of the Coordination Compounds», Reinhold Publ. Corp., New-York, 1956, p. 256.

Le déplacement des bandes d'absorption caractéristiques de la fonction aminée, à partir des fréquences normales vers des fréquences de plus en plus petites, variant dans le sens : état de vapeur→ état dissous→état liquide→liée dans le complexe, dans le cas de l'aniline, ou bien : état dissous→état solide→liés dans les complexes, pour les dérivés aminodiphényliques, atteste qu'à l'état liquide ou solide les amines libres se trouvent sous forme de molécules associées, dimérisées ou polymérisées. Il est fort probable que l'association des molécules a lieu par l'intermédiaire des ponts d'hydrogène, $H-N\cdots H-N$, entre les fonctions aminées de deux molécules différentes.

Dans le cas de la formation des complexes du chlorure de cuivre avec la benzidine, le *m*, *m'*-diaminodiphényle et le 2,7-diaminofluorène, le rapport de combinaison étant de 1Cu : 1 amine, il se produit également une dimérisation, [23] voire même une polymérisation en chaîne annulaire. Cette supposition est étayée par le fait que dans le spectre IR n'apparaissent pas les bandes d'absorption caractéristiques pour la fonction aminée libre, comme à l'état de solution, mais seulement nettement déplacées vers des fréquences plus petites, ce qui signifie que les deux fonctions aminées des diamines étudiées sont liées dans le complexe.

Par conséquent, ces combinaisons peuvent être représentées par la forme $[CuCl_2 \cdot \text{Diamine}]_2$.

Dans le cas du complexe avec l'*o*, *o'*-diaminodiphényle, l'atome de cuivre lie de manière tétracoordinée les deux molécules du diaminodiphényle. Par chélation, chaque molécule forme un hepta-cycle. Le complexe peut être représenté comme il suit : $[Cu.\text{Diamine}_2]Cl_2$.

Le complexe formé par le chlorure de cuivre avec le *p*-aminodiphényle est identique à celui qui est fourni avec l'aniline ; il répond à la forme : $[Cu.\text{Amine}_2Cl_2]$.

Revue Roumaine de Chimie, 9, 65 — 77 (1964)

# UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE PFROPFUNG VON CELLULOSE UND IHREN DERIVATEN MIT POLYVINYLCHLORID

CRISTOFOR SIMIONESCU, DOREL FELDMAN und SPIRIDON OPREA

Technische Hochschule Jassy, Lehrstuhl für natürliche und synthetische Makromoleküle

*Eingegangen am 17. Dezember 1963*

Es wurde die thermische und photochemische Pfropfung von Cellulosen verschiedener Herkunft und von Carboxymethylcellulose, Acetylcellulose und Benzylcellulose mit Vinylchlorid in Gegenwart von Ceriumsulfat oder Uranylacetat ausgeführt. Die Bildung der gepfropften Copolymere wurde durch chemische Analyse und durch Änderung der physikalischen Eigenschaften (Löslichkeit, Leitfähigkeit, Widerstand) nachgewiesen.

## I. EINLEITUNG

Es ist bekannt, daß durch Pfropfungsverfahren die Entwicklung neuer Formen makromolekularer Verbindungen verfolgt wird, deren besondere Eigenschaften sowohl von denen des polymeren Trägers als auch von denen des aufgepfropften Polymers abweichen. Der Vorgang wird durch die Schaffung von aktiven Zentren — Makroradikalen — in der Kette des primären Polymers ermöglicht, welche die Polymerisation eines Monomeren, mit welchem sie in Kontakt kommen, auslösen.

Wir haben seinerzeit die strukturellen Änderungen von Cellulose und einigen Cellulosederivaten nach Pfropfung mit Polyacrylnitril behandelt, sowie auch die Auswirkungen dieser Vorgänge auf die Eigenschaften der gepfropften Verbindungen.[1, 2] In vorliegender Mitteilung befassen wir uns mit der Pfropfung von einigen Cellulosen und Cellulosederivaten mit Polyvinylchlorid (PVC), ein Vorgang der auf folgenden Wegen verwirklicht werden kann :

1. Polymerisation von Vinylchlorid durch thermische Vorgänge und unter Druckanwendung in Gegenwart des Trägerpolymers mittels des Initiators $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$.

2. Photopolymerisation desselben Monomeren in Gegenwart von $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ und von Cellulose oder ihren Derivaten.

---

[1] CR. SIMIONESCU, D. FELDMAN und C. VASILIU, *Faserforsch. u. Textiltechn.*, 13, 70 (1962).

[2] C. VASILIU, D. FELDMAN und CR. SIMIONESCU, *Faserforsch. u. Textiltechn.*, 14, 63 (1963).

Das Ceriumsalz wurde in einigen Versuchen mit $UO_2(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ersetzt.

Auf diesen beiden Wegen wurde PVC auf Cellulose verschiedener Herkunft gepfropft und zwar auf Baumwollzellstoff, Chemiezellstoff aus Fichtenholz und Schilfrohr (*Phragmites communis*) sowie auf Pappelflaumzellstoff.

Die Zellstoffe wurden vorher mit einem Gemisch von Äthanol-Benzol(1 : 1), der Pappelflaumzellstoff auch mit 4prozentiger NaOH-Lösung in der Kälte, während 24 Stunden extrahiert, um die Hemicellulosen zu beseitigen. Unter ähnlichen Bedingungen wurden Carboxymethylcellulose (CMC), Acetylcellulose (AC) und Benzylcellulose (BC) gepfropft. Die Cellulosen wurden als Flocken, ihre Derivate in Form von Filmen verwendet. W. Deters und D. Huang haben die mechanisch-chemische Pfropfung mit PVC von Cellulose und Triacetylcellulose durchgeführt.[3]

Die erhaltenen gepfropften Copolymere wurden vom Homopolymer (PVC) durch Extraktion mit Cyclohexanon während 96 Stunden in einem Soxhlet getrennt. Die Substanzen AC und BC waren extrahiert.

Bei den derart extrahierten Proben wurden folgende Bestimmungen ausgeführt :

— % Cl, welches die Menge des gebundenen PVC angibt.

— Beständigkeit gegen verschiedene chemische Reagentien.

— Abänderungen von physikalischen Eigenschaften.

Die Gehaltsbestimmung (in %) von Chlor wurde nach dem Schöniger-Verfahren[4] ausgeführt, welches vorher auf PVC ausprobiert worden war.

## II. EXPERIMENTELLER TEIL. ERGEBNISSE

Experimentell wurde der Vorgang der thermischen Pfropfung in einem Autoklaven bei einer Temperatur von 65°, einem Druck von 8,7 Atm. in Verlauf von 17 Stunden durchgeführt wobei für die Auslösung der Reaktion eine angesäuerte wässerige Lösung von 0,001 M $Ce(SO_4)_2.4H_2O$ oder eine wässerige Lösung von 0,001M $UO_2(CH_3COO)_2.2H_2O$ verwendet wurde. Das Verhältnis zwischen dem Zellstoff und der wässerigen Initiatorlösung 1 : 100 (Gew./Vol.) wurde konstant gehalten, wobei das Monomere im Überschuß noch vor Beginn der Anwärmung des Autoklaven eingeführt wurde ; mit Hilfe eines Ultrathermostaten nach Höppler wurde die Temperatur konstant gehalten. Unter diesen Bedingungen erhielt man gepfropfte copolymere Cellulose PVC, deren prozentueller Chlorgehalt auf Tabelle 1 ersichtlich ist.

In einer Reihe von Proben, bei welchen dieselben Versuchsbedingungen der Pfropfung eingehalten wurden, diente als Ausgangsmaterial während 120 Minuten mit UV vorbestrahlter

---

[3] W. DETERS und D. HUANG, *Faserforsch. u. Textiltechn.*, **14**, 183 (1963).

[4] F. ALBERT und C. GREFF, Analiza chimică organică. Edit. tehnică, Bukarest, 1962, S. 101.

*Tabelle 1*

**Mit PVC thermisch gepfropfte Cellulose *)**

| Lfd. Nr. | Zellstoffart | Ohne Initiator %Cl | In Gegenwart von | |
|---|---|---|---|---|
| | | | $Ce(SO_4)_2 . 4H_2O$ %Cl | $UO_2(CH_3COO)_2 . 2H_2O$ %Cl |
| 1 | Baumwolle | 3,14 | 4,85 | 3,53 |
| 2 | Pappelflaum | 2,45 | 3,71 | 3,19 |
| 3 | Schilf | 1,64 | 2,38 | 3,11 |
| 4 | Fichte | 2,58 | 3,24 | — |

*) Die Bestimmung des Chlorgehaltes erfolgte nach vorgehender Extraktion mit Cyclohexanon zur Entfernung des Homopolymeren.

Zellstoff (mittels einem Solimed B.H.-Strahler und einem Energieverbrauch von 420 W), wobei Hydroperoxydgruppen gebildet wurden; die Ergebnisse sind in Tabelle 2 festgehalten.

*Tabelle 2*

**Vorbestrahlte mit PVC thermisch gepfropfte Cellulosen *)**

| Lfd. Nr. | Zellstoffart | In Gegenwart von | |
|---|---|---|---|
| | | $Ce(SO_4)_2 . 4H_2O$ % Cl | $UO_2(CH_3COO)_2 . 2H_2O$ %Cl |
| 1 | Baumwolle | 3,58 | 5,25 |
| 2 | Pappelflaum | 2,93 | 4,03 |
| 3 | Schilf | 3,16 | 4,33 |
| 4 | Fichte | 3,17 | 4,81 |

*) Die Bestimmung des Chlorgehaltes erfolgte nach vorgehender Extraktion mit Cyclohexanon zur Entfernung des Homopolymeren.

Es wurde dann die Pfropfung von transparenten Filmen von Cellulosederivaten vorgenommen. Im Verlauf der Behandlung trüben sich diese, werden starr und spröde und bei hohen Pfropfungsgraden werden die farblosen Filme ganz weiß.

Wird so die erste Pfropfungsmethode auf Carboxymethylcellulose (CMC) angewendet, so erhält man die Pfropfungsgrade aus Tabelle 3 (die durch den Chlorgehalt ausgedrückt werden).

*Tabelle 3*

**Thermische Pfropfung von CMC-Filmen *)**

| Lfd. Nr. | Filmart | Pfropfungsbedingungen | | | % Cl |
|---|---|---|---|---|---|
| | | Temp. °C | Druck Atm. | Dauer in Stunden | |
| 1 | CMC | 65 | 8,7 | 17 ohne Initiator | 2,82 |
| 2 | CMC | 65 | 8,7 | 17 mit Cersulfat | 2,86 |
| 3 | 2 Stunden mit UV vorbestrahlteCMC | 65 | 8,7 | 17 ohne Initiator | 3,92 |
| 4 | 2 Stunden mit UV vorbestrahlte CMC | 65 | 87, | 17 mit Cersulfat | 4,29 |

*) Die Bestimmung des Chlorgehaltes erfolgt nach vorgehender Extraktion mit Cyclohexanon zur Entfernung des Homopolymeren.

Während bei gepfropfter CMC die Abtrennung des Homopolymeren glatt verläuft (wie auch bei der Cellulose selbst), begegnet man bei AC und BC Schwierigkeiten, welche darauf zurückzuführen sind, daß die verschiedenen verwendeten organischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische, sowohl das Trägerpolymer als auch das PVC auflösen (es wird gegenwärtig die Auffindung eines für einen der Komponenten spezifischen Lösungsmittels studiert).

Aus diesem Grunde kann der Gehalt von PVC (der in Chlorprozenten ausgedrückt wird, Tabelle 4) zweierlei Herkunft haben:

1. aus dem gepfropften PVC,
2. aus dem an den Film adsorbierten PVC.

*Tabelle 4*

**Thermische Pfropfung von AC und BC-Filmen (bei 65°C, 8,7 Atm., 17 Stunden) *)**

| Lfd. Nr. | Filmart | Bestrahlungsdauer in Stunden | Pfropfungsbedingungen | AC %Cl | BC %Cl |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Unbestrahlt | — | Ohne Initiator | 3,34 | 4,06 |
| 2 | Unbestrahlt | — | Mit $Ce(SO_4)_2 . .4H_2O$ | 5,49 | 4,67 |
| 3 | Mit UV vorbestrahlt | 2 | Ohne Initiator | — | 4,80 |
| 4 | Mit UV vorbestrahlt | 2 | Mit $Ce(SO_4)_2 . 4H_2O$ | 8,00 | 5,00 |
| 5 | Mit UV vorbestrahlt | 2 | Mit $UO_2(CH_3COO)_2 . 2H_2O$ | 5,01 | 6,35 |

*) Die Bestimmung des Cl% erfolgte an nicht extrahierten Filmen.

Bei der photochemischen Pfropfung ging man folgendermaßen vor: die zu pfropfenden Proben (von Cellulose oder ihren Derivaten) werden in Quarzgefäße zusammen mit der wässerigen $Ce(SO_4)_2.4H_2O$-Lösung in oben angeführtem Verhältnis eingefüllt. In dieses heterogene System leitet man einen kontinuierlichen Strom von Vinylchlorid; als UV-Strahlungsquelle verwendet man das oben erwähnte Modell eines UV-Strahlers. Während der Bestimmungen wurde die Temperatur konstant gehalten (20° ± 0,5), ebenso der Abstand zwischen Strahlungsquelle und Reaktionsgefäß.

Läßt man — bei den Cellulosen — die Pfropfungsdauer unter der UV-Einwirkung variieren, so erhält man die in Bild 1 angeführten Ergebnisse.

Der Chlorgehalt derart gepfropfter Cellulosen wurde nach Extraktion des Homopolymeren mittels Cyclohexanon und darauffolgendem Trocknen bestimmt.

Die Bestrahlung von Cellulosederivaten unter denselben Bedingungen führte zu etwas höheren Pfropfgraden, die nach 4 Stunden Belichtung ungefähr 5%Cl entsprachen.

Wie bei der Pfropfung im Autoklaven, stellt man an den Gefäßwänden und an den der Pfropfung unterworfenen Proben Ablagerungen von Homopolymer in Pulverform fest; dies beweist, daß das $Ce(SO_4)_2.4H_2O$ bzw. das $UO_2(CH_3COO)_2.2H_2O$ die Polymerisation von Vinylchlorid wie auch die von Acrylnitril oder Vinylacetat auslöst. [5–8]

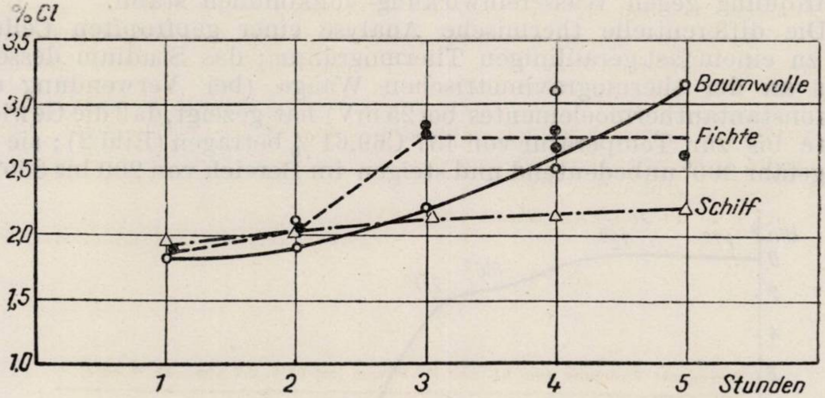


Bild 1. — Chlorgehalt in Abhängigkeit von der Dauer der Pfropfung.

## III. EIGENSCHAFTEN

In Tabelle 5 sind einige Angaben über das Verhalten der gepfropften Cellulosen gegen Säuren verschiedener Konzentrationen und kupferammoniakalische Lösung angeführt.

*Tabelle 5*

**In verschiedenen Reagentien gelöste Cellulose (in %) *)**

| Reagens | Konz. % | Baumwollzellstoff | | Pappelflaumzellstoff | | Fichtenzellstoff | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | ungepfropft | gepfropft | ungepfropft | gepfropft | ungepfropft | gepfropft |
| $H_2SO_4$ | 96 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 83,87 | 100,00 | 100,00 |
| $H_2SO_4$ | 50 | 20,00 | 10,67 | 33,33 | 20,83 | 13,51 | 11,20 |
| $H_2SO_4$ | 44 | 15,59 | 6,73 | 30,14 | 13,26 | — | — |
| HCl | 37 | 100,00 | 91,75 | 100,00 | 73,26 | 100,00 | 87,70 |
| HCl | 25 | 18,60 | 7,36 | 29,91 | 12,63 | 8,95 | 0,00 |
| $CuNH_3$ Lsg. | | — | — | 96,56 | 47,05 | 100,00 | 75,71 |

*) Die gelöste Menge wurde nach 96 Stunden Kontakt mit dem Reagens bei Zimmertemperatur bestimmt.

Die gepfropften Cellulosen weisen gleichzeitig eine geringere Löslichkeit im spezifischen Lösungsmittel — der kupferammoniakalischen

---

[5] CR. SIMIONESCU und D. FELDMAN, *Bul. Inst. Politeh. Iaşi*, S.N., **6** (**10**), 1161 (1960).

[6] CR. SIMIONESCU, D. FELDMAN und F. SANDRU, *Vysokomol. Soedineniya* **5**, 460 (1963).

[7] CR. SIMIONESCU, D. FELDMAN und N. SIMIONESCU, *Studii şi Cercetări Şti. Chim., (Fil. Iaşi)*, **13**, 253 (1962).

[8] CR. SIMIONESCU, D. FELDMAN und M. HRIHOROV, *Rev. Chim. (Acad. R.P.R.)*, **7**, 23 (1962).

Lösung – auf. In ähnlicher Weise werden die CMR-Filme, die in der Kälte im Wasser quellen und sich nach sehr kurzer Zeit lösen, nach der Pfropfung gegen Wassereinwirkung vollkommen stabil.

Die differentielle thermische Analyse einer gepfropften Cellulose führt zu einem fast geradlinigen Thermogramm; das Studium desselben Stoffes an der thermogravimetrischen Waage (bei Verwendung eines Eisenkonstantanthermoelementes bei 25 mV) hat gezeigt, daß die Gewichtsverluste bis zur Temperatur von 457°C69,61 % betragen (Bild 2); sie sind bis ungefähr 200° unbedeutend und steigen im Bereich von 200 bis 350° an.

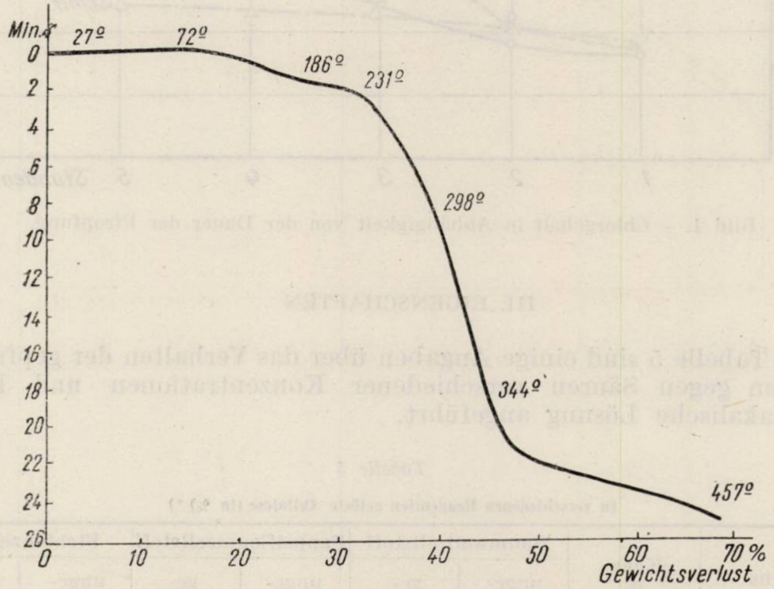


Bild 2. – Thermogravimetrische Kurve eines gepfropften Pappelflaumzellstoffes.

Es ist aus der einschlägigen Fachliteratur[9] ersichtlich, daß beim Erhitzen der Cellulose über 180° ein stufenweiser Abbau stattfindet; infolgedessen fallen der Polymerisationsgrad und die physikalisch-mechanischen Kennziffern der Fasern ab. Bei Temperaturen über 250° findet eine weitgehende Zerstörung der Cellulose statt, die von tiefgehenden chemischen Veränderungen begleitet wird.

Wenn man in Betracht zieht, daß die Wärmebeständigkeit von Polyvinylchlorid bei Temperaturen über 180° abfällt,[10] so erscheint es normal, daß beim chemischen Abbau des Cellulose-Polyvinylchlorid-Copolymeren die Zersetzung oberhalb dieses Grenzwertes weitgehender ist als bei Reincellulose; demgemäß sind auch die Gewichtsverluste größer.

---

[9] S. A. ROGOWIN und N. N. SORYGINA, Chimia celulozei şi a substanţelor însoţitoare. Edit. tehnică, Bukarest, 1958, S. 249.

[10] A. A. BERLIN, W. I. KASSATOTSHCHKIN, R. M. ASSEJEWA und G. FINKELSTEIN, *Vysokomol. Soedineniya*, **5**, 1303 (1963).

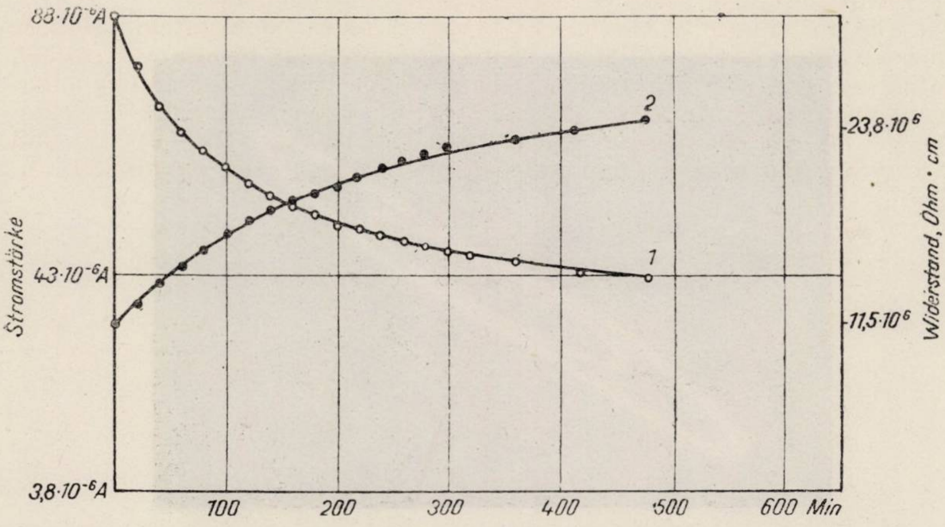


Bild 3. — Widerstand und elektrische Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Dauer für Carboxymethylcellulose : *1*, Leitfähigkeitskurve ; *2*, Widerstandskurve.

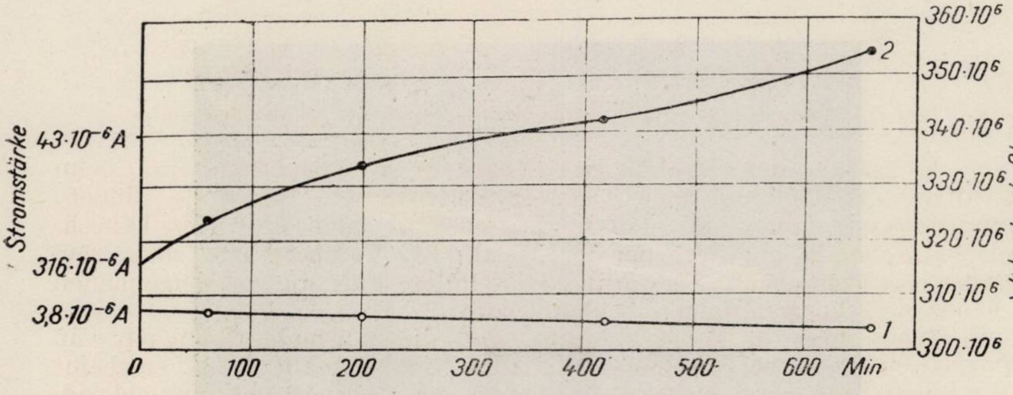


Bild 4. — Widerstand und elektrische Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Dauer für gepfropfte Carboxymethylcellulose : *1*, Leitfähigkeitskurve ; *2*, Widerstandskurve.

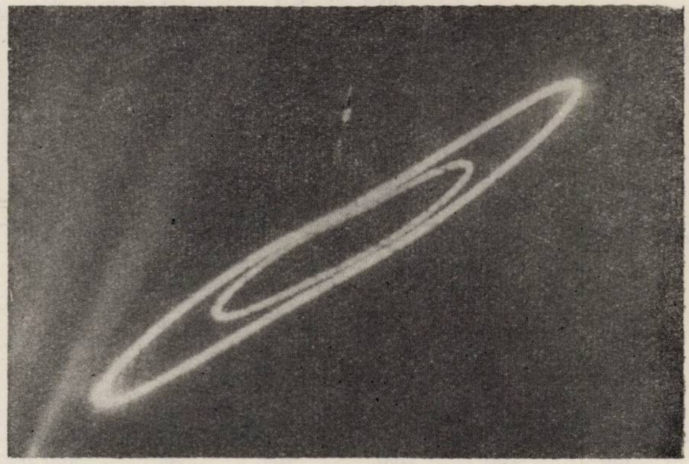


Bild 5. — Oszillogramm des Stromes der durch einen Carboxymethylcellulosefilm geht.

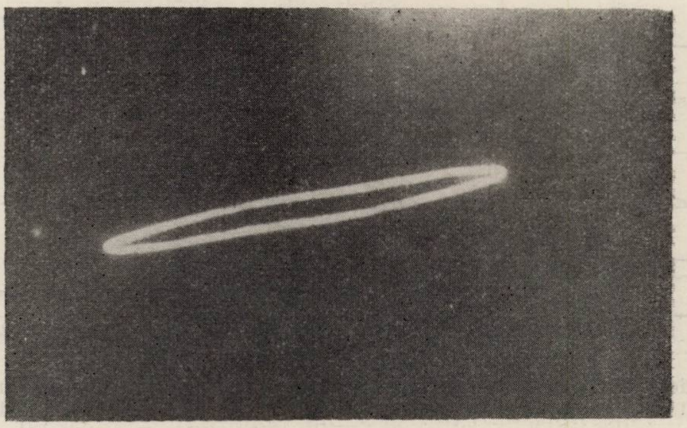


Bild 6. — Oszillogramm des Stromes der durch einen gepfropften Carboxymethylcellulosefilm geht.

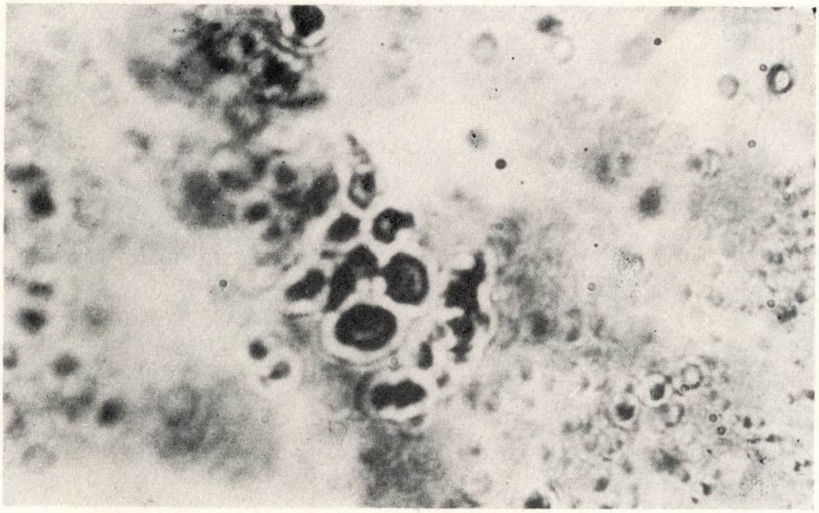


Bild 7. — Mikroskopisches Bild, 720mal vergrößert, eines Benzylcellulosefilmes.

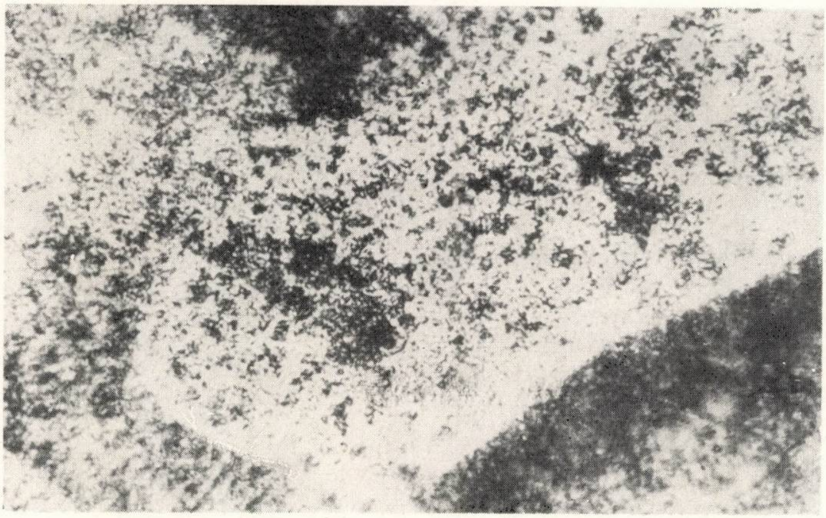


Bild 8. — Mikroskopisches Bild, 720mal vergrößert, eines gepfropften Benzylcellulosefilmes.

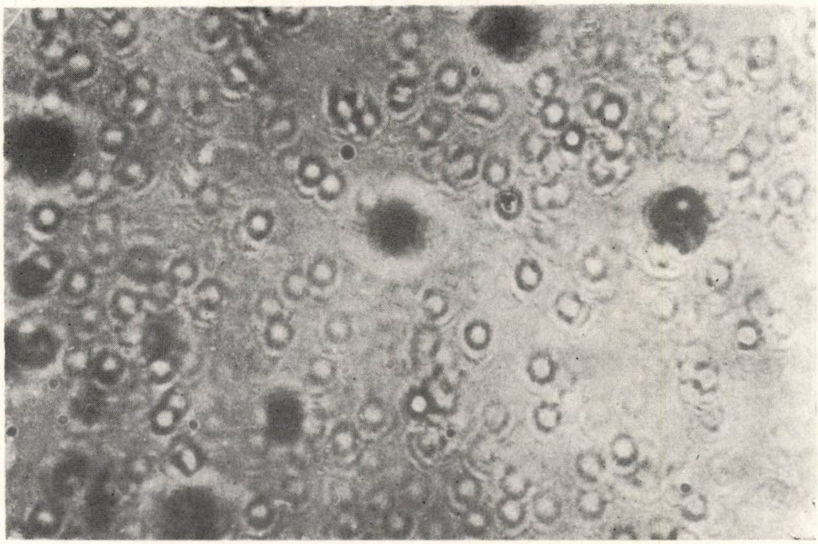


Bild 9. — Mikroskopisches Bild, 720mal vergrößert, eines Carboxymethylcellulosefilmes.

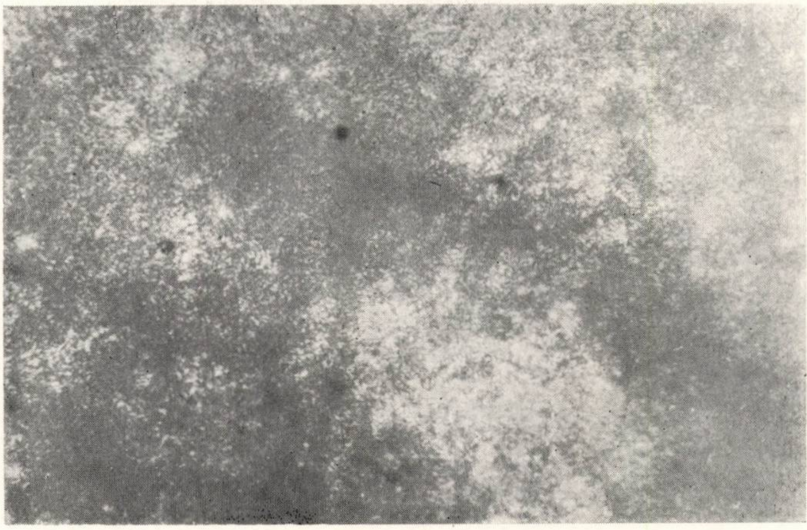


Bild 10. — Mikroskopisches Bild, 720mal vergrößert, eines gepfropften Carboxymethylcellulosefilmes.

Die Gleichstromleitfähigkeit der festen Makromolekularstoffe war Gegenstand zahlreicher Arbeiten. Die zuerst studierten makromolekularen Verbindungen waren die Phenoplaste, die natürlichen Faserstoffe und die Kunstfasern. Das Auftreten der synthetischen Polymere hat das Untersuchungsgebiet sehr erweitert.

Die angestellten Studien verfolgten verschiedene Zwecke, wie die Verwendung der elektroisolatorischen Eigenschaften, die Erlangung von Aufklärungen über den Aufbau, das Studium der Auswirkung der ionisierenden Strahlungen usw.

Auf die Leitfähigkeit wirken zahlreiche physikalisch-chemische Faktoren ein, wie : Temperatur, Feuchtigkeit, polare Verunreinigungen, die sie in mehr oder weniger bedeutendem Ausmaße vergrößern. In gleichem Sinne wirken auch die ionisierenden Strahlungen. Die angelegte Spannungshöhe, die thermische Vorgeschichte können gleichfalls zu verschiedenartigen Leitfähigkeitswerten führen.[11]

Das Studium der elektrischen Eigenschaften von Filmen aus CMC und gepfropftem CMC zeigt, daß man es mit realen Dielektriken zu tun hat. Bei Messung der Leitfähigkeit im Gleichstrom (6V) stellt man folgendes fest :

— Bei CMC-Filmen (mit einer Stärke von 60 Mikron) fällt der Strom gleichförmig in den ersten 300 Sekunden und variiert später sehr wenig in Abhängigkeit von der Zeit (Bild 3 Kurve *1*); gleichzeitig wächst der Widerstand des Filmes mit der Zeit von $11{,}5.10^6$ bis $23{,}8.10^6$ Ohm.cm (Bild 3 Kurve *2*).

Unter denselben Bedingungen weist der Film aus gepfropftem CMC keine fühlbaren Stromvariationen auf (Bild 4 Kurve *1*), während der Widerstand Werte erreicht, die in Abhängigkeit von der Zeit zwischen $316.10^6$ und $354.10^6$ Ohm.cm variieren (Bild 4 Kurve *2*).

In Bild 5 ist das Oszillogramm des Stromes wiedergegeben, der durch einen CMC-Film geht, wenn man an den Elektroden eine Wechselspannung (50 Hz) anlegt deren wirksamer Wert 6 bzw. 3 wirks. Volt beträgt (maximale Spannung von 8,4 bzw. 4,2 Volt). Mathematisch ermittelt man für den Wechselstrom von 6 Volt einen Widerstand der Probe von $9{,}3.10^6$ Ohm.cm.

Das Oszillogramm auf Bild 6 — in gleichem Maßstabe, wie das vorhergehende — wurde für einen Film aus gepfropftem CMC erhalten, bei Anwendung einer Elektrodenspannung von 6 wirks. Volt (Maximalwert 8,4 Volt). Mathematisch ergibt sich für den Film aus gepfropftem CMC, bei 6 Volt ein Widerstand von $320.10^6$ Ohm.cm, also über 30mal mehr als beim ungepfropften Film.

Das mikroskopische Bild der Filme ändert sich vollständig nach der Pfropfung mit PVC; diese Beobachtung ergibt sich aus den Bildern 7—10, die 720mal vergrößerte Photographien von BC (Bild 7), gepfropftem BC (Bild 8), CMC (Bild 9) und gepfropftem CMC (Bild 10) darstellen. Es ist besonders auf das Aussehen der Pfropfung an der Filmoberfläche von BC und CMC hinzuweisen.

---

[11] LIANG-TSÉ YU, *Journal de Physique*, **24**, 330 (1963).

In Bild 11 und 12 sind die IR-Spektren (ausgeführt mit einem Unicam S.P. 100 Gerät) von CMC, gepfropftem CMC, Cellulose und gepfropfter Cellulose wiedergegeben; man bemerkt einen betonten Unterschied zwischen den gepfropften und den nichtgepfropften Produkten, jedoch ohne die Gegenwart der Bindung C–Cl zu beweisen.

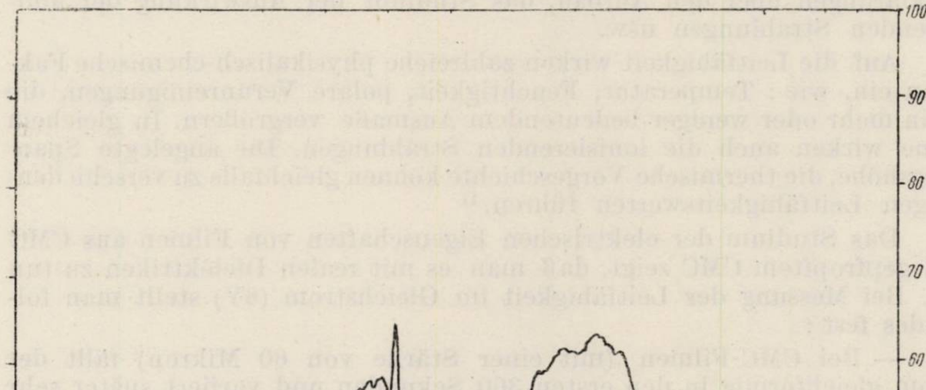


Bild 11. — IR-Spektren von Carboxymethylcellulose und gepfropfter Carboxymethylcellulose.

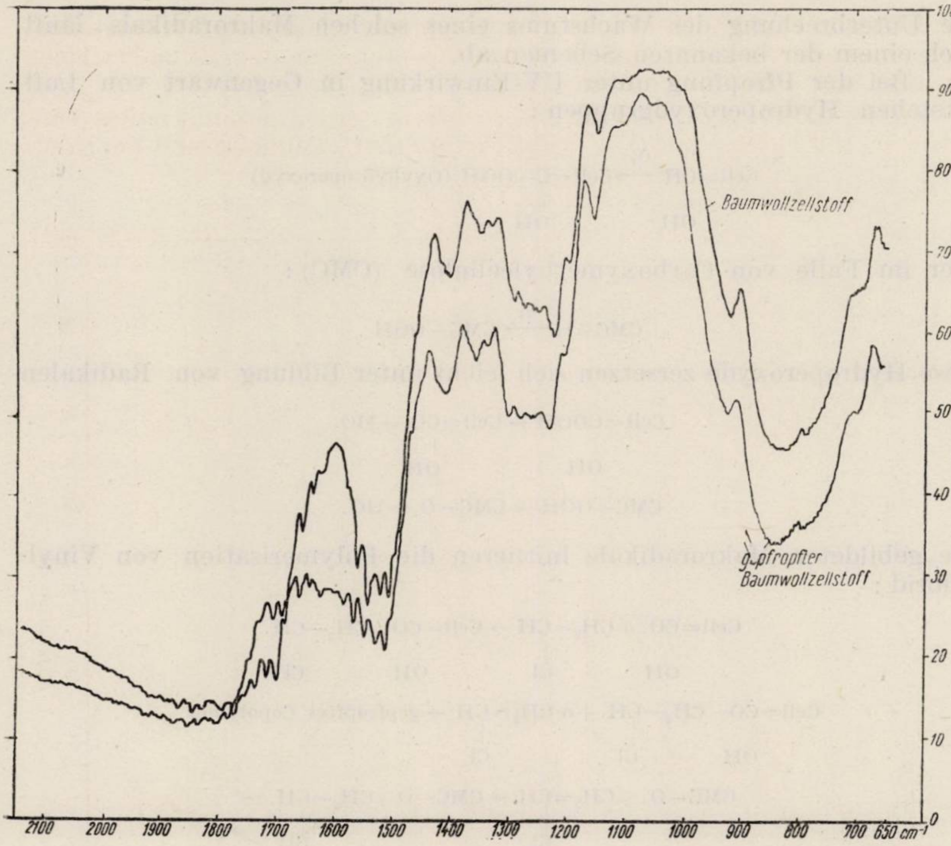
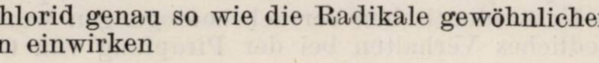


Bild 12. — IR-Spektren von Baumwollzellstoff und gepfropftem Baumwollzellstoff.

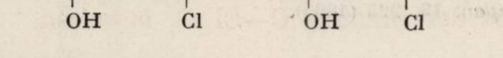
## IV. DER ABLAUF DER PFROPFUNG

Was den Ablauf des Pfropfvorganges unter unseren Versuchsbedingungen (65°, 8,7 Atm., 17 Stunden) und in Gegenwart von Ceriumsalzen anbetrifft, so ist zu sagen, daß sich an der makromolekularen Kette von Cellulose oder ihren Derivaten aktive Zentren bilden :



$$[\mathrm{Ce^{IV}X_6}] + \underset{\displaystyle |\atop \mathrm{OH}}{\mathrm{Cell{=}CH}} \rightleftarrows \mathrm{Komplex} \rightleftarrows \underset{\displaystyle |\atop \mathrm{OH}}{\mathrm{Cell{=}C.}} + \mathrm{Ce^{III}} + \mathrm{H^{\oplus}}$$

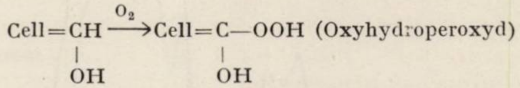
die auf Vinylchlorid genau so wie die Radikale gewöhnlicher Polymersiationsinitiatoren einwirken



$$\underset{\displaystyle |\atop \mathrm{OH}}{\mathrm{Cell{=}C.}} + \underset{\displaystyle |\atop \mathrm{Cl}}{\mathrm{CH_2{=}CH}} \rightarrow \underset{\displaystyle |\atop \mathrm{OH}}{\mathrm{Cell{=}C}}-\mathrm{CH_2}-\underset{\displaystyle |\atop \mathrm{Cl}}{\mathrm{CH.}}\,\mathrm{usw.}$$

Die Unterbrechung des Wachstums eines solchen Makroradikals läuft nach einem der bekannten Schemen ab.

Bei der Pfropfung unter UV-Einwirkung in Gegenwart von Luft entstehen Hydroperoxydgruppen :

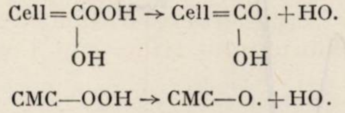


$$\mathrm{Cell{=}}\underset{\displaystyle \mathrm{OH}}{\mathrm{CH}} \xrightarrow{O_2} \mathrm{Cell{=}}\underset{\displaystyle \mathrm{OH}}{\mathrm{C}}\mathrm{{-}OOH}\ \text{(Oxyhydroperoxyd)}$$

oder im Falle von Carboxymethylcellulose (CMC) :

$$\mathrm{CMC{-}H} \xrightarrow{O_2} \mathrm{CMC{-}OOH}$$

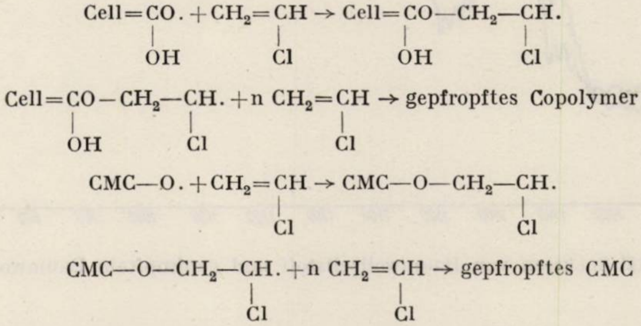
diese Hydroperoxyde zersetzen sich leicht unter Bildung von Radikalen



$$\mathrm{Cell{=}}\underset{\displaystyle \mathrm{OH}}{\mathrm{C}}\mathrm{OOH} \rightarrow \mathrm{Cell{=}}\underset{\displaystyle \mathrm{OH}}{\mathrm{C}}\mathrm{O.} + \mathrm{HO.}$$

$$\mathrm{CMC{-}OOH} \rightarrow \mathrm{CMC{-}O.} + \mathrm{HO.}$$

Die gebildeten Makroradikale initiieren die Polymerisation von Vinylchlorid :



$$\mathrm{Cell{=}}\underset{\displaystyle \mathrm{OH}}{\mathrm{C}}\mathrm{O.} + \mathrm{CH_2{=}}\underset{\displaystyle \mathrm{Cl}}{\mathrm{CH}} \rightarrow \mathrm{Cell{=}}\underset{\displaystyle \mathrm{OH}}{\mathrm{C}}\mathrm{O{-}CH_2{-}}\underset{\displaystyle \mathrm{Cl}}{\mathrm{CH}}\mathrm{.}$$

$$\mathrm{Cell{=}}\underset{\displaystyle \mathrm{OH}}{\mathrm{C}}\mathrm{O{-}CH_2{-}}\underset{\displaystyle \mathrm{Cl}}{\mathrm{CH}}\mathrm{.} + n\ \mathrm{CH_2{=}}\underset{\displaystyle \mathrm{Cl}}{\mathrm{CH}} \rightarrow \text{gepfropftes Copolymer}$$

$$\mathrm{CMC{-}O.} + \mathrm{CH_2{=}}\underset{\displaystyle \mathrm{Cl}}{\mathrm{CH}} \rightarrow \mathrm{CMC{-}O{-}CH_2{-}}\underset{\displaystyle \mathrm{Cl}}{\mathrm{CH}}\mathrm{.}$$

$$\mathrm{CMC{-}O{-}CH_2{-}}\underset{\displaystyle \mathrm{Cl}}{\mathrm{CH}}\mathrm{.} + n\ \mathrm{CH_2{=}}\underset{\displaystyle \mathrm{Cl}}{\mathrm{CH}} \rightarrow \text{gepfropftes CMC}$$

Der Ablauf der Cellulosepfropfung mittels Acrylamid wurde kürzlich von Narita und Mitarb. vorgeschlagen .[12]

## V. SCHLUSSFOLGERUNGEN

Auf Grund der oben angegebenen Versuchsergebnisse können folgende Schlüsse gezogen werden :

1. Es wurden gepfropfte Copolymere von Cellulose und von Cellulosederivaten mit Polyvinychlorid auf thermischem und auf photochemischem Wege erhalten. Unter identischen Versuchsbedingungen wurde kein besonders unterschiedliches Verhalten bei der Pfropfung von Cellulosen ver-

---

[12] H. Narita, N. Uchino und S. Machida, *Journal of the Society of Textile and Cellulose Industries Japan,* **19**, 225 (1963).

schiedener Herkunft festgestellt. Die gepfropften Stoffe — obwohl die Pfropfgrade relativ niedrig sind — weisen eine gesteigerte Festigkeit gegen Säuren und eine geringere Löslichkeit in kupferammoniakalischer Lösung auf.

Die thermogravimetrische Analyse einer gepfropften Cellulose ergibt Verluste von 69,61% (Gew.) im Temperaturbereiche bis 457°C.

2. Die Pfropfung mit Vinylchlorid von Filmen der Cellulosederivate verursacht ein Undurchsichtigwerden, macht sie starrer und spröder; sogar auf niedrigen Pfropfungsstufen wird CMC wasserunlöslich.

Das Studium der elektrischen Eigenschaften hat ergeben, daß die gepfropften CMC-Filme eine geringere Leitfähigkeit und einen viel größeren Widerstand als die ungepfropften CMC-Filme besitzen.

3. Die Bildung gepfropfter Copolymere wurde durch chemische Analyse und durch Abänderung der Eigenschaften nachgewiesen.

4. Im Laufe der Studien ergab sich die Möglichkeit, die Polymerisation von Vinylchlorid mit Hilfe von Ceriumsulfat oder Uranylacetat auszulösen.

schiedener Herkunft festgestellt. Die gepfropften Stoffe – obwohl die Pfropfgrade relativ niedrig sind – weisen eine gesteigerte Festigkeit gegen Säuren und eine geringere Löslichkeit in kupferammoniakalischer Lösung auf.

Die thermogravimetrische Analyse einer gepfropften Cellulose ergibt Verluste von 63,41% (Gew.) im Temperaturbereiche bis 437°C.

2. Die Pfropfung mit Vinylchlorid von Filmen der Cellulosederivate verursacht ein Undurchsichtigwerden, macht sie starrer und spröder; sogar auf niedrigen Pfropfungsstufen wird CMC wasserunlöslich.

Das Studium der elektrischen Eigenschaften hat ergeben, daß die gepfropften CMC-Filme eine geringere Leitfähigkeit und einen viel größeren Widerstand als die ungepfropften CMC-Filme besitzen.

3. Die Bildung gepfropfter Copolymere wurde durch chemische Analyse und durch Veränderung der Eigenschaften nachgewiesen.

4. Im Laufe der Studien ergab sich die Möglichkeit, die Polymerisation von Vinylchlorid mit Hilfe von Cerammonitrat oder Uranylacetat auszulösen.

Revue Roumaine de Chimie, **9**, 79 — 92 (1964)

# PYRYLIUM SALTS OBTAINED BY DIACYLATION OF OLEFINS. PART XIII.[1] PYRYLIUM SALTS WITH *para*-SUBSTITUTED PHENYL GROUPS

A. T. BALABAN, MARIA GAVĂT, P. T. FRANGOPOL, MARIA MOCANU and C. D. NENITZESCU

**Institute for Atomic Physics (P.O. Box 35) and Institute of Organic Chemistry of the Academy of the R.P.R., Bucharest**

*Received 24 December 1963*

The diacylation of isobutene with *p*-substituted benzoyl chlorides in the presence of aluminium chloride was successful only with electron-donating substituents (methyl, methoxy). The spectra of 2,6-diaryl-4-methyl (I) and of 2,6 -dimethyl-4-arylpyrylium salts (II), where the aryl is a phenyl, *p*-tolyl or *p*-anisyl groups are discussed. In the latter salts the longer wavelength band is strongly affected by increased conjugation in the γ-position, while the band with lower wavelength is nearly unaffected, therefore these bands are the *y*- and *x*-band, respectively, contrary to the previous assignment (ref. 12). In basic medium 4-(*p*-hydroxyphenyl)-2,6-dimethylpyrylium (III) forms a phenylogous pyrone (IV).

## DIACYLATION WITH *para*-SUBSTITUTED BENZOYL CHLORIDES

In the first part of the series, [2] propene derivatives were converted into pyrylium salts by Friedel-Crafts diacylation with various aliphatic acid derivatives in satisfactory yields. As aromatic acid derivative, only benzoyl chloride was tested; it gave low yields in the diacylation reaction. The present paper reports the investigation of *para*-substituted benzoyl chlorides as diacylating agents for isobutene.

By adding one mole of *t*-butyl chloride (which generates *in situ* isobutene) into an acylating mixture of two moles aroyl chloride and two moles $AlCl_3$ in 1,2-dichloroethane as solvent, the hitherto unreported 2,6-di-*p*-tolyl-4-methylpyrylium and 2,6-di-*p*-anisyl-4-methylpyrylium salts were obtained in 8%, respectively 21% yields (the yield of 2,6-diphenyl-4-methylpyrylium salt obtained by dibenzoylation in these conditions was 20—25%). The most conveniently prepared salt is the perchlorate, owing to its low solubility and easy purification. For other purposes, however, the more soluble chloroaluminate, chloroferrate or iodide may be readily prepared either directly from the aqueous solution obtained by hydrolysis of the Friedel-Crafts reaction mixture, or by dissolving the perchlorate in concentrated hydrochloric acid (and adding a solution of $AlCl_3$ or $FeCl_3$ in conc. hydrochloric acid) or hydroiodic acid.

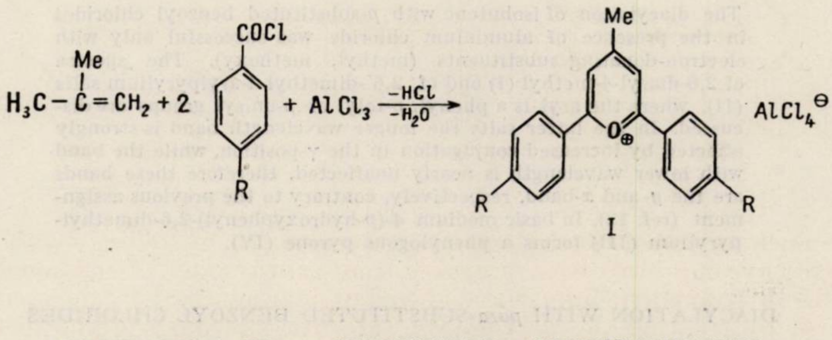
---

[1] Part XII, A. T. BALABAN, *Tetrahedron Letters*, **1963**, 91.

[2] A. T. BALABAN and C.D. NENITZESCU, *Liebigs Ann. Chem.*, **625**, 74 (1959).

It was not possible to isolate a pyrylium perchlorate when the following *para*-substituted benzoyl chlorides were used, in the same conditions : *p*-fluoro-, -chloro-, -iodo- and -nitro-benzoyl chloride, though in all cases the fluorescence of the aqueous solution indicated the presence of small amounts of pyrylium salts. These very low yields may be accounted for by the strong electron-deficiency which is present in the α-positions of pyrylium salts, and which would be still more enhanced by electron-attracting substituents. 2-Furoyl chloride and *p*-phenylbenzoyl chloride also gave no pyrylium salts.

Thus the only substituents R leading to pyrylium salts I in measurable amounts in these conditions are hydrogen and electron-donating substituents (Me, MeO).



### DIACYLATION OF *para*-SUBSTITUTED α-METHYLSTYRENES

For the synthesis of 2,6-dimethyl-4-arylpyrylium salts a convenient procedure consists in the diacetylation of 2-arylpropenes (substituted α-methylstyrenes). Thus α-methylstyrene affords 2,6-dimethyl-4-phenylpyrylium in 15 % yield on introduction into a mixture of acetyl chloride and aluminium chloride [2]; however, by adding 70 % perchloric acid into a mixture of α-methylstyrene and acetic anhydride (cf. [3,4]) the yield is markedly increased to ca. 30 %.

2-Arylpropenes where the aryl is *p*-tolyl and *p*-anisyl were prepared from the corresponding ethyl aroates by reaction with methylmagnesium bromide and dehydration. [5,6] By diacetylation with acetic anhydride and perchloric acid they afforded 2,6-dimethyl-4-*p*-tolyl- (II, R = Me) and 2,6-dimethyl-4-*p*-anisylpyrylium (II, R = OMe), respectively.

---

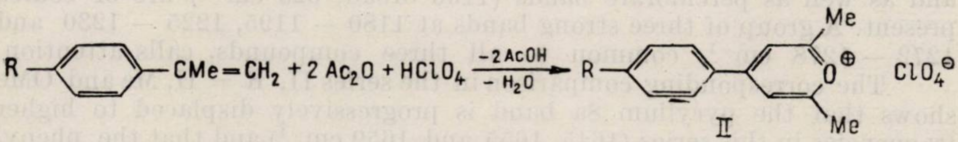
[3] P. F. G. PRAILL and A. L. WHITEAR, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 3573.

[4] A. T. BALABAN and C. D. NENITZESCU, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 3553.

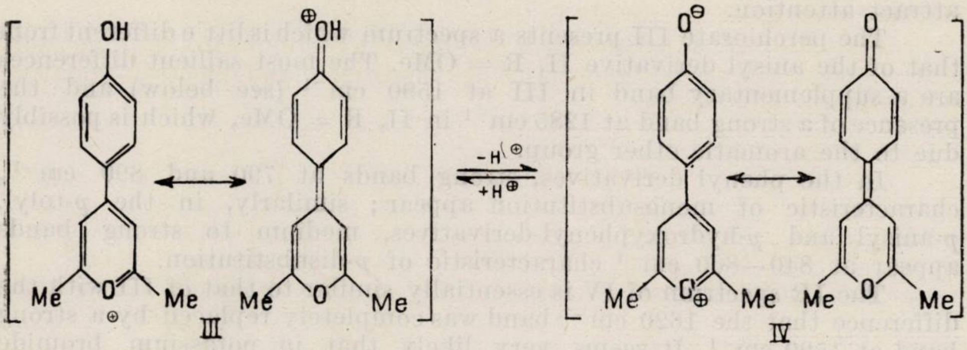
[5] D. SEYMOUR and R. WOLFSTIRN, *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 1177 (1948).

[6] S. SKRAUP and L. FREUNDLICH, *Liebigs Ann. Chem.*, **431**, 267 (1923).

On heating the latter perchlorate with conc. hydrobromic acid in sealed tube the ether group is hydrolysed and 2,6-dimethyl-4-hydroxypyrylium salts (III) can be obtained.



In alkaline medium these salts should afford by proton splitting an extended pyrone IV.



Such extended (phenylogous, or styrylogous, by analogy with vinylogous [7]) pyrones have been prepared from xanthylium, [8] benzopyrylium [9] and di- or triarylpyrylium,[10] and they are characterized by deep colours. Indeed, by treating the perchlorate III with aqueous sodium acetate a red-brown product IV was obtained (not pure).

## INFRARED ABSORPTION SPECTRA

A comparison between the IR spectra of pyrylium perchlorates (I) in the cases R = H, Me and OMe shows that in all three cases the pyrylium 8a vibration mode [11] has a constant frequency at ca. 1635 $cm^{-1}$ and the 8a and 8b phenyl bands at 1602 − 1612 and 1580 progressively increase and decrease, respectively, in this series so that in the anisyl derivative the phenyl 8a band becomes stronger than the pyrylium 8a band. The 8b pyrylium vibration mode is submerged under the phenyl 19a band at 1520 cm$^{-1}$ which presents a shoulder. Methyl (2950, 2860, 1470, 1370 cm$^{-1}$) and as well as perchlorate bands (1100 broad, 625 cm$^{-1}$) are of course present. A group of three strong bands at 1180 – 1195, 1225 – 1230 and 1272 – 1278 cm$^{-1}$, common to all three compounds, calls attention.

---

[7] A. T. BALABAN, P. T. FRANGOPOL, A. R. KATRITZKY and C. D. NENITZESCU, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 3889.

[8] M. GOMBERG and C. J. WEST, *J. Amer. Chem. Soc.*, **34**, 1529 (1912).

[9] J. S. BUCK and I. M. HEILBRON, *J. Chem. Soc.*, **121**, 1198 (1922); **123**, 1395 (1923).

[10] W. DILTHEY, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **52**, 1195 (1919); W. DILTHEY and R. TAUCHER, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **53**, 252 (1920); W. DILTHEY and B. BÜRGER, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **54**, 825 (1921); W. DILTHEY, G. FRODE and H. KOENEN, *J. prakt. Chem.*, **114**, 153 (1926).

[11] A. T. BALABAN, G. D. MATEESCU and M. ELIAN, *Tetrahedron*, **18**, 1083 (1962).

The corresponding comparison in the series II, R = H, Me and OMe shows that the pyrylium 8a band is progressively displaced to higher frequencies in this series (1645, 1655 and 1659 cm$^{-1}$) and that the phenyl 8a + 8b band at 1600 – 1616 cm$^{-1}$ increases progressively and becomes in the anisyl derivative stronger than the pyrylium 8a band. Two very narrow and strong bands at 1210 – 1220 and 1340 – 1350 cm$^{-1}$ attract attention.

The perchlorate III presents a spectrum which is little different from that of the anisyl derivative II, R = OMe. The most sallient differences are a supplementary band in III at 1590 cm$^{-1}$ (see below) and the presence of a strong band at 1285 cm$^{-1}$ in II, R = OMe, which is possibly due to the aromatic ether group.

In the phenyl derivatives, strong bands at 790 and 890 cm$^{-1}$, characteristic of monosubstitution appear; similarly, in the *p*-tolyl, *p*-anisyl and *p*-hydroxyphenyl-derivatives, medium to strong bands appear at 840–860 cm$^{-1}$ characteristic of *p*-disubstitution.

The IR spectrum of IV is essentially similar to that of III with the difference that the 1620 cm$^{-1}$ band was completely replaced by a strong band at 1590 cm$^{-1}$. It seems very likely that in potassium bromide pellets the perchlorate or chloroferrate III is partly hydrolysed to compound IV (cf. the U.V. spectrum of III in neutral water).

## ULTRAVIOLET ABSORPTION SPECTRA

In a previous study [12] it was shown that pyrylium salts present a strong band at higher wavelengths, called *x*-band, and a weaker band at lower wavelengths called *y*-band. On replacing methyl groups by phenyl, a pronounced bathochromic and hyperchromic effect of the *x*-band is obtained when the substituents are in α-positions and a similar effect is obtained for the *y*-band when the replacement takes place in γ-position. These results were interpreted as implying that the *x*-band is polarized along the *x*-direction and the *y*-band along the *y*-direction (cf. fig. 1) as in other six-membered aromatic systems (benzene, pyridine, etc.).

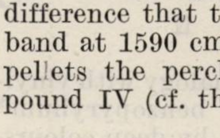


Fig. 1. – Direction of polarisation of *x* and *y* bands.

One would expect, therefore, that in series (I, R = H, Me, MeO) the *x*-band, and in series (II, R = H, Me, MeO, HO, O$^{\ominus}$) the *y*-band, should be bathochromically shifted.

---

[12] A. T. BALABAN, V.E. SAHINI and E. KEPLINGER, *Tetrahedron*, **9**, 163 (1960).

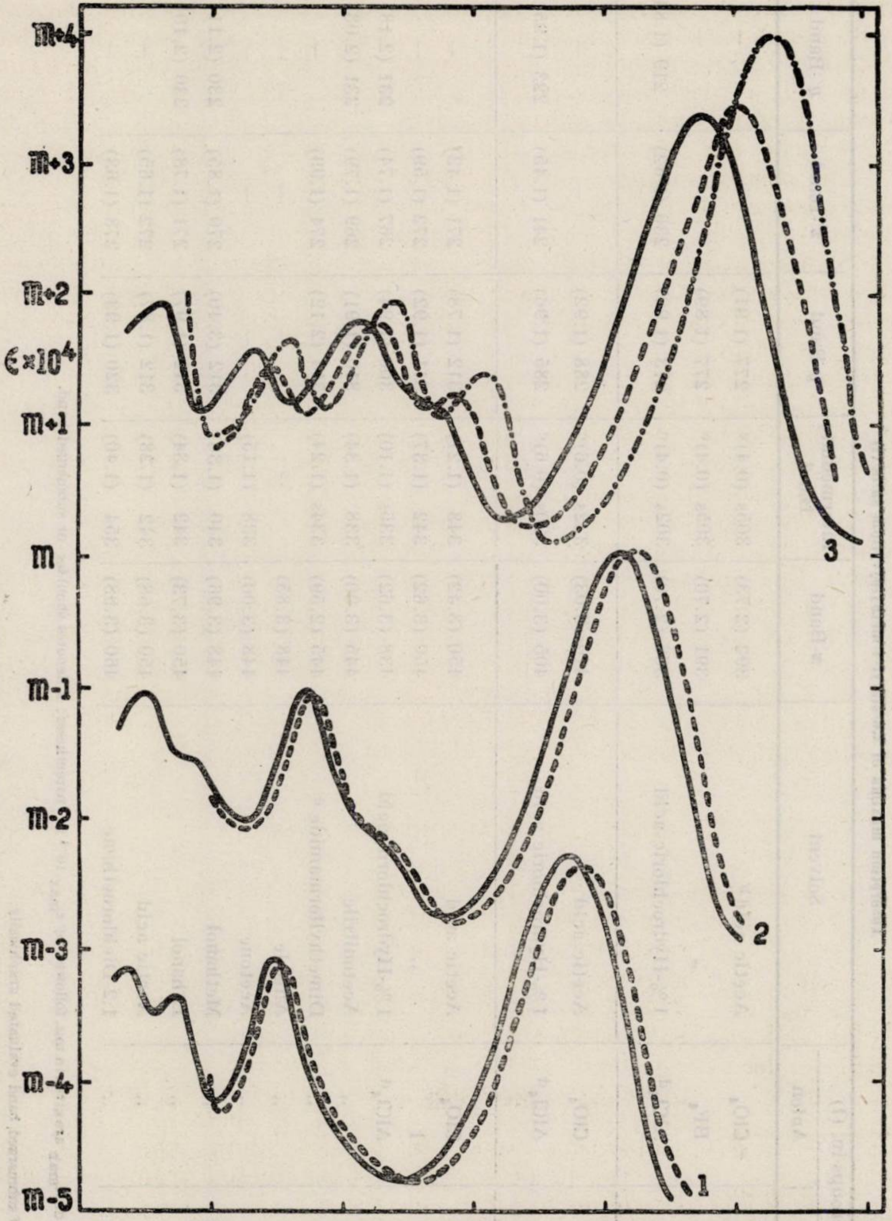


Fig. 2. — Ultraviolet spectra of 2,6-diaryl-4-methylpyrylium salts I (1, $R = H$, $m = 5$; 2, $R = Me$, $m = 3$; 3, $R = OMe$, $m = 0$). Full line : chloroaluminates in 1 % hydrochloric acid ; dashed line : perchlorates in acetic acid ; dashed-dotted line : perchlorate in 1,2-dichloroethane.

*Table 1*

**Absorption maxima of 2,6-diaryl-4-methylpyrylium salts (I)** [a]

| No. | Groups in (I) | | Solvent | *x*-Band | Intermediate Band | *y*-Band | *x*′-Band | *y*′-Band |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | R | Anion | | | | | | |
| 1 | H | $ClO_4$ | Acetic acid [b] | 392 (2.73) | 305s (0.4) [c] | 277 (1.91) | — | — |
| | ,, | $BF_4$ | ,, | 391 (2.70) | 305s (0.4) [c] | 277 (1.89) | — | — |
| | ,, | $AlCl_4$ [d] | 1%-Hydrochloric acid | 386 (2.70) | 302s (0.4) [c] | 273 (1.90) | 236 (1.62) | 219 (1.84) |
| 2 | Me | $ClO_4$ | Acetic acid | 410 (3.03) | 322s (0.6) [c] | 288 (1.92) | — | — |
| | ,, | $AlCl_4$ [d] | 1%-Hydrochloric acid | 405 (3.00) | 320s (0.6) [c] | 285 (1.96) | 241 (1.45) | 223 (1.95) |
| 3 | OMe | $ClO_4$ | Acetic acid | 450 (3.42) | 343 (1.21) | 312 (1.78) | 271 (1.43) | — |
| | ,, | I | ,, | 450 (3.62) | 342 (1.37) | 311 (1.92) | 272 (1.59) | — |
| | ,, | $AlCl_4$ [d] | 1%-Hydrochloric acid | 438 (3.62) | 335s (1.10) | 306 (1.94) | 267 (1.74) | 231 (2.18) |
| | ,, | ,, | Acetonitrile | 445 (3.90) | 338 (1.34) | 310 (1.91) | 269 (1.79) | 231 (2.03) |
| | ,, | ,, | Dimethylformamide [e] | 445 (2.59) | 334s (1.24) | 314 (2.12) | 274 (1.99) | — |
| | ,, | ,, | Anisole | 448 (3.85) | — | — | — | — |
| | ,, | ,, | Acetone | 448 (3.00) | 338 (1.15) | — | — | — |
| | ,, | ,, | Methanol | 448 (3.96) | 340 (1.38) | 312 (3.40) | 270 (1.85) | 230 (2.11) |
| | ,, | ,, | Ethanol | 450 (3.73) | 342 (1.34) | 312 (1.97) | 271 (1.78) | 230 (2.10) |
| | ,, | ,, | Acetic acid | 450 (3.68) | 342 (1.28) | 312 (1.87) | 272 (1.65) | — |
| | ,, | ,, | 1,2-Dichloroethane | 460 (3.98) | 354 (1.40) | 320 (1.93) | 278 (1.63) | — |

[a] Values of $\lambda_{max}$ are given in mμ, followed by $\varepsilon_{max} \cdot 10^{-4}$ in parentheses; s denotes shoulder or submerged band.

[b] Cf. [12]

[c] Data of submerged band evaluated graphically.

[d] Molecular weights of "chloroaluminates" are evaluated as specified in experimental part.

[e] Extinction coefficients decrease rapidly; data refer to extrapolated zero time.

Although the first expectation is fulfilled, the second is not, therefore the previous assignment needs to be revised.

**1.** Compounds I will be discussed first. Their spectra are presented in figure 2 and in table 1. A comparison of these spectra shows that both the $x$ and the $y$ band are bathochromically shifted in the series R = H, Me, OMe and that the $x$-band undergoes a larger shift, accompanied by an intensity increase. Between the $x$ and $y$ bands an intermediate band appears which in the parent compound I, R=H is revealed only by an asymmetry of the $y$-band but in the tolyl and anisyl derivatives appears quite distinct ; in the above sequence a bathochromic and hyperchromic effect on this band is apparent. Bathochromic effects in the same sequence are also manifest on the $x'$ and $y'$ absorption bands.

Since the 2,6-diarylpyrylium perchlorates have a very low solubility in water, for aqueous solutions of pyrylium salts other anions were employed, namely iodide and chloroaluminate. A pronounced solvatochromy was apparent, especially in the more polar anisyl derivative. The less polar the solvent, the longer the wavelength of the $x$-band (for other bands the solvatochromy was less strong) ; between dichloroethane and water differences of 22 mμ were observed. Similar negative solvatochromy was observed with pyridinium salts (N-ethyl-4-carboxymethylpyridinium iodides[13] or pyridinium-N-phenol-betaines[14] where the effects are much stronger). Dimethylformamide (DMF) reacts with 2,6-di-*p*-anisyl-4-methylpyrylium and by measuring the extinction of the $x$-band a first order kinetical curve resulted (fig. 3). The solution becomes gradually green and the reaction probably involves condensation of DMF with the γ-methyl group but the reaction product was not further investigated.

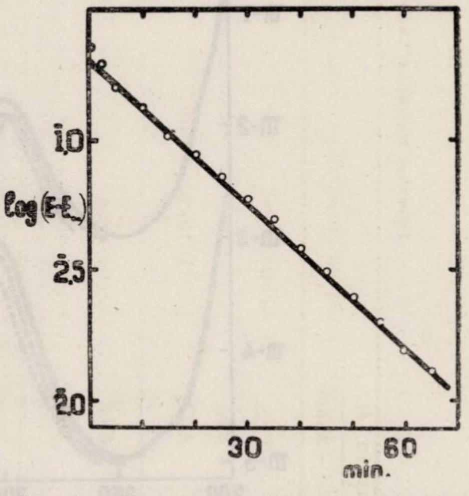


Fig. 3. — Decrease in time of extinction coefficient of perchlorate (I, R = OMe) in dimethylformamide at 445 mμ.

**2.** The spectra of compounds with structure II are grouped in figure 4 and in table 2. It may be observed that in sequence II, R=H, Me, MeO, OH, $O^{\ominus}$ (the last compounds correspond to III and IV, respectively) the longest wavelength band undergoes a large bathochromic effect, while the band with lower wavelength remains practically constant. This unexpected fact can be, however, explained by reverting the original assignment of the bands of 2,6-dimethyl-4-phenylpyrylium,[12] i.e.

---

[13] E. M. Kosower, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 3253, 3261, 3267 (1958).

[14] K. Dimroth, C. Reichardt, T. Siepmann and F. Bohlmann, *Liebigs Ann. Chem.*, **661**, 1 (1963).

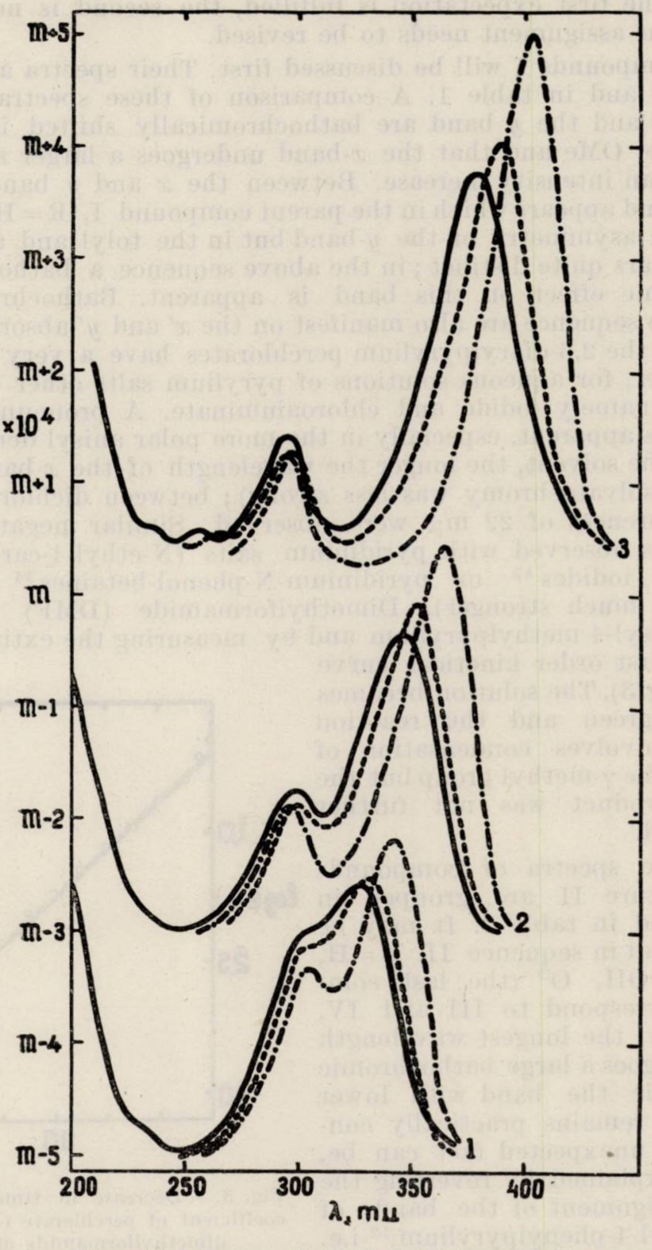


Fig. 4. — Ultraviolet spectra of 2,6-dimethyl-4-arylpyrylium perchlorates II (1, R = H, m = 5 ; 2, R = Me, m = 3 ; 3, R = OMe, m = 0). Full line : 1 % perchloric acid ; dashed line : acetic acid ; dashed-dotted line : dichloromethane.

*Table 2*

**Absorption maxima of 2.6-dimethyl-4-arylpyrylium salts (II)** [a]

| No. | Groups in (II) | | Solvent | $y$-Band | $x$-Band | $x'$-Band | $y'$-Band |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | R | Anion | | | | | |
| 1 | H | $ClO_4$ | 1 % Perchloric acid [b] | 326 (2.34) | 294s (1.06) | 231s (0.18) | — |
| | ,, | ,, | Acetic acid | 331 (2.50) | 295s (1.33) | — | — |
| | ,, | ,, | Dichloromethane | 341 (2.72) | 301 (1.58) | — | — |
| 2 | Me | $ClO_4$ | Acetic acid | 351 (2.92) | 299 (1.16) | — | — |
| | ,, | ,, | 1 % Perchloric acid | 346 (2.64) | 298 (1.24) | 260s (0.20) | — |
| | ,, | ,, | Dichloromethane | 365 (3.40) | 297 (1.13) | — | — |
| 3 | OMe | $ClO_4$ | Acetic acid | 385 (3.80) | 295 (1.10) | 255 (0.53) | — |
| | ,, | ,, | 1 % Perchloric acid | 378 (3.38) | 295 (1.14) | 255 (0.38) | 235s (0.38) |
| | ,, | ,, | Dichloromethane | 402 (4.70) | 295 (1.05) | 261s (0.28) | — |
| | ,, | I | Acetic acid | 385 (3.25) | 294 (1.41) | 255s (0.30) | — |
| | ,, | ,, | 1 % Hydrochloric acid [c] | 376 (3.32) | 295 (1.09) | 255s (0.30) | 219 (2.00) |
| 4 | OH | $ClO_4$ | Acetic acid | 388 (3.40) | 294 (1.00) | — | — |
| | ,, | ,, | 1 % Perchloric acid | 375 (3.05) | 293 (1.05) | 254 (0.32) | 234 (0.42) |
| 5 | $O^{\ominus}$ | — | Water | 446 (2.50) | 290 (1.00) | — | — |

[a] See note a of preceding table.

[b] Bands given in [12] : 327 mμ (2.34) and 304 s (2.00)

[c] In neutral water the spectrum is considerably different : 314 mμ (1.36), 288s (1.00) and 225 (2.40).

by admitting that in this case the $x$-band lies at a lower wavelength than the $y$-band. This reassignment is explained by the large bathochromic effect caused by the replacement of a γ-standing methyl by a γ-phenyl group in pyrylium salts (e.g. from 2,4,6-trimethylpyrylium to 2,6-dimethyl-4-phenylpyrylium the increase is $324 - 230 = 94$ mμ ; from 2,4-dimethyl-6-phenylpyrylium to 2-methyl-4,6-diphenylpyrylium the increase is $338 - 244 = 94$ mμ ; from 4-methyl-2,6-diphenylpyrylium to 2,4,6-triphenylpyrylium the increase is $361 - 277 = 84$ mμ)*. It must be taken into account that a γ-standing group is perpendicular to the $x$-axis (cf. fig. 1), therefore it can hardly influence the $x$-bands (indeed, in 2,4,6-trimethylpyrylium and in 2,6-dimethyl-4-phenylpyrylium the $x$-bands are at 285 and 294 mμ, respectively, in the new assignment) ; on the other hand, α-standing groups have their largest projection on the $x$-axis but they also have a component on the $y$ axis, therefore they influence both $x$ and $y$-bands.

Besides the $x$ and $y$ bands (which in table II are registered with the new assignment) two further bands appear ($x'$ and $y'$ bands) as in the previous case. Similarly, the pronounced bathochromic shift observed in replacing a polar solvent (e.g. water) by a less polar solvent (e.g. dichloromethane) is also explained as a negative solvatochromy. The effect in the anisyl derivative on the $y$ band is $\Delta\lambda = 24$ mμ between water and dichloromethane (the $x$-band is wholly unaffected in this case). In the case of 2,6-dimethyl-4-phenylpyrylium the $y$ and $x$ bands are very close together so that the $x$ band appears as a shoulder in water or acetic acid ; in dichloromethane, however, the $y$ band is bathochromically displaced much more strongly than the $x$ band, so that the last band appears as a distinct peak.

This reassignment leaves all other assignments in ref. 12 unaffected, excepting two spectra determined by Wizinger and Ulrich, [15] namely 2,6-diphenyl-4-($p$-anisyl)-pyrylium and 2,6-diphenyl-4-($p$-dimethylaminophenyl)-pyrylium whose bands situated at 418 and 540 mμ, respectively, must be considered $y$-bands instead of $x$-bands as it had been suggested in ref. 12. Likewise, the two bands of 4-phenylpyrylium lying at 278 and 338 mμ (in acetic acid) [16] must be considered as $x$- and $y$-band, respectively.

3. The spectra of compounds III and IV are presented in table 2 and in figure 5. There is a close resemblance between 2,6-dimethyl-4-($p$-methoxyphenyl)-pyrylium and 2,6-dimethyl-4-($p$-hydroxyphenyl)-pyrylium (III) in acetic acid or acid aqueous solution. However, when the latter salt is dissolved in neutral water, an entirely different spectrum with bands at 446, 317 and 290 mμ appears. An essentially similar spectrum is presented by the reaction product IV. When the $p$-hydroxypheny pyrylium salt is dissolved in water containing sodium acetate, a composite

---

* Data from ref. 12, excepting 2,6-dimethyl-4-phenylpyrylium ; the solvent is water or acetic acid.

[15] R. WIZINGER and P. ULRICH, *Helv. Chim. Acta*, **39**, 207 (1956).

[16] J. KELEMEN and R. WIZINGER, unpublished data ; J. KELEMEN, Dissertation, Basel, 1961.

spectrum appears. The band at 446 mμ can be assigned to compound IV (II, R = $0^{\ominus}$) as the *y*-band, while the band at 290 mμ is the *x* band. Both

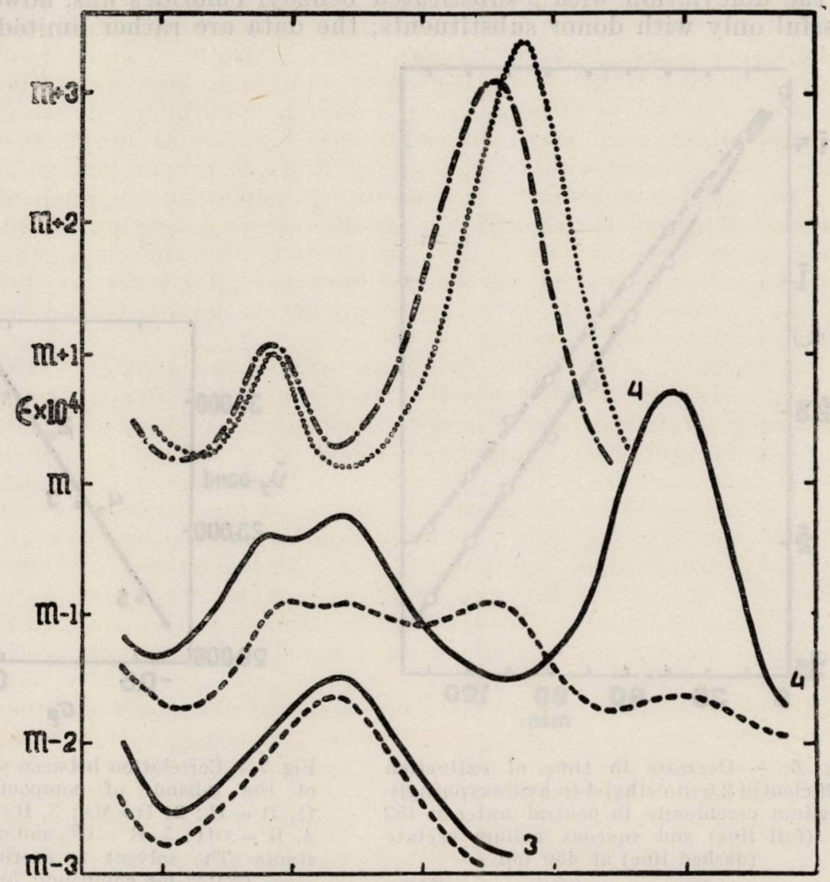


Fig. 5. — Ultraviolet spectra of 2,6-dimethyl-4-arylpyrylium perchlorates (II): 3, R = OMe, m = 3; 4, R = OH (III), m = 2 (full line: neutral water; dashed line: aqueous sodium acetate); m = 0 (dashed-dotted line: 1 % perchloric acid; dotted line: acetic acid). The spectra of compound IV and of perchlorate III in neutral water coincide practically.

these bands decrease in time (cf.fig.6), while the band at 317 mμ increases. Taking into account that 2,6-dimethyl-4-(*p*-anisyl)-pyrylium presents in neutral water or aqueous sodium acetate only one band at 318 mμ, it can be assumed that anhydrobase IV gradually reacts with water yielding an open-chain 1,5-enedione (pseudobase). This is the only possible product in the case of the anisyl derivative, and the band at 318 mμ can be ascribed to it.

The original aim of this investigation had been a correlation between UV spectra and Hammett's $\sigma$ constants of *para*-substituents [17]; since the diacylation with *p*-substituted benzoyl chlorides was, however, successful only with donor substituents, the data are rather limited but they show that such a correlation exists. Indeed, in the series (II, R = =H, Me, MeO, HO, $O^{\ominus}$) the more negative is the $\sigma$ constant, the stronger is the bathochromic effect of the *y*-band (cf. fig. 7). A similar trend is shown in the series (I, R = H, Me, MeO) for the *x*-band.

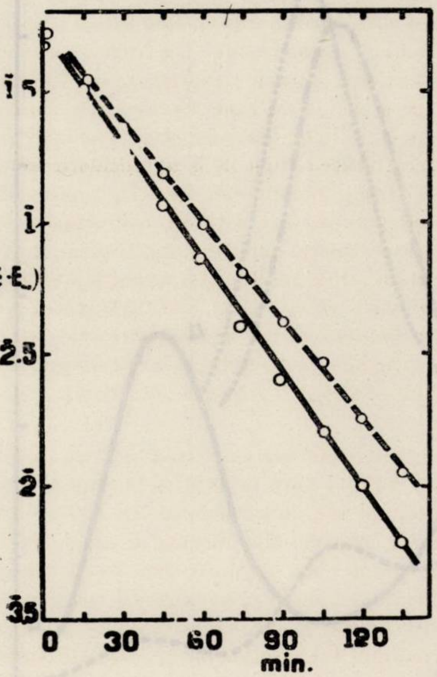


Fig. 6. — Decrease in time of extinction coefficient of 2,6-dimethyl-4-(*p*-hydroxyphenyl)-pyrylium perchlorate in neutral water at 452 mμ (full line) and aqueous sodium acetate (dashed line) at 450 mμ.

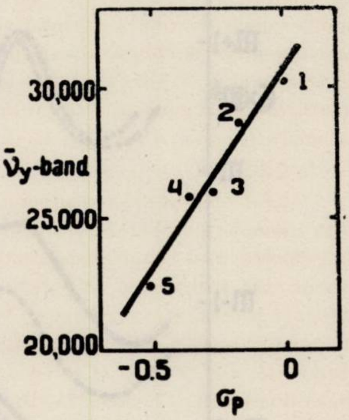


Fig. 7. — Correlation between $\nu$ ($cm^{-1}$) of the *y*-band of compounds II (1, R = H; 2, R=Me; 3, R=OMe; 4, R = OH; 5, R = $0^{\ominus}$) and $\sigma_p$ constants. The solvent is acetic acid (water for compound 5).

## EXPERIMENTAL PART

Analyses were performed by Miss E. Sliam. Ultraviolet absorption spectra were recorded at room temperature with VSU-1 Jena and with CF4-Optica Milano spectrophotometers. Infrared spectra were determined with a UR-10 Jena spectrophotometer in potassium bromide pellets.

---

[17] H. H. JAFFÉ, *Chem. Rev.*, **53**, 191 (1953).

Molecular weights of the chloroaluminates were estimated empirically from the UV spectra by admitting that the longest wavelength peak in the spectra of the perchlorate and chloroaluminate have equal molar absorptivities.

2,6-*Di*-p-*tolyl*-4-*methylpyrylium salts*. *p*-Toluic acid was converted by 7 hrs' refluxation with thionyl chloride into *p*-toluyl chloride, b.p. 170°/80 Torr, in 70% yield; 24 g *p*-toluyl chloride in 25 ml dichloroethane was introduced with stirring and cooling into a suspension of 21 g anhydrous aluminium chloride in 75 ml dichloroethane, then 7 g *t*-butyl chloride were gradually introduced at 5–6°; the mixture was stirred at room temperature for 7 hrs, then at 50–60° for one hour. After hydrolysis with 100 g ice, 10 ml conc. hydrochloric acid and 50 ml ether, the mixture was filtered yielding a precipitate of brownish *chloroaluminate** m.p. > > 280° which was washed with ether and recrystallized from 20% hydrochloric acid; it is readily soluble in dilute hydrochloric acid with strong blue fluorescence. The aqueous layer of the filtrate was separated, the ethereal layer was shaken twice with dil. hydrochloric acid and the combined aqueous layers were treated with perchloric acid yielding a precipitate of the orange-coloured *perchlorate* (total yield of pyrylium salt 2.2 g, 8%). After recrystallization from acetic acid the perchlorate has m.p. 270–272°. (Found: C, 69.09; H, 5.11. $C_{20}H_{19}ClO_5$ requires: C, 68.89; H, 5.36%). A solution of the chloroaluminate in dil. hydrochloric acid afforded on treatment with aqueous sodium iodide the orange-coloured pyrylium *iodide*, m.p. 260° (from ethanol). (Found: C, 59.71; H, 4.94; I, 32.63. $C_{20}H_{19}IO$ requires: C, 59.71; H, 4.70; I, 31.55%).

2,6-*Di*-p-*anisyl*-4-*methylpyrylium salts*. *p*-Anisic acid was converted by 2 hrs' refluxation with thionyl chloride into *p*-anisyl chloride b.p. 145°/14 Torr, in 83% yield; into71 g aluminium chloride and 160 ml dichloroethane, a solution of 90 g anisyl chloride in 100 ml dichloroethane was introduced at 5–6°, then 25 *t*-butyl chloride. By working as above an orange-coloured precipitate containing the *chloroaluminate* was obtained (66–70 g), which was thoroughly washed with ether. After recrystallization from 20% hydrochloric acid the chloroaluminate, m.p. > 280°, is a red powder, readily soluble in dil. hydrochloric acid with strong green fluorescence. By treating the aqueous layers and the solution of the chloroaluminate with perchloric acid, a total yield of 21% *perchlorate* was obtained, m.p. 225–227° (from acetic acid), deep orange (Found: C, 58.99; H, 5.01. $C_{20}H_{19}ClO_7$ requires: C, 59.05; H, 4.71%). The orange-yellow *iodide* m.p. 232° (from ethanol) was obtained by treating the solution of the chloroaluminate in dil. hydrochloric acid with aqueous sodium iodide (Found: C, 54.72; H, 4.72; I, 28.88. $C_{20}H_{19}IO_3$ requires: C, 55.31; H, 4.41; I, 29.22%).

2,6-*Dimethyl*-4-p-*tolylpyrylium perchlorate* was prepared from 15 g *p*-isopropenyl toluene** and 55 ml acetic anhydride into which 11 ml 70% perchloric acid were added without cooling, then the mixture stirred until the temperature falls to 30°. Then 150 ml water were added, the precipitate was extracted with 1 l boiling water, and the yellow perchlorate which crystallized on cooling was filtered off. Yield 2.2 g, 7%, m.p. 208–209° (from acetic acid). (Found: C, 56.19; H, 5.37; Cl, 11.60. $C_{14}H_{15}ClO_5$ requires: C, 56.29; H, 5.06; Cl, 11.87%).

2,6-*Dimethyl*-4-p-*anisylpyrylium salts*. The ethyl ester of *p*-anisic acid gave by treatment with two moles of methylmagnesium bromide *p*-anisyldimethylcarbinol[5] which was dehydrated by distillation in vacuum in the presence of hydroquinone,[6] yielding *p*-methoxy-α-methylstyrene, b.p. 90—92°/3.5 Torr in 67 % total yield. Into a solution of 25 g *p*-methoxy-α-methylstyrene in 80 ml acetic anhydride, 15 ml 70 %-perchloric acid was introduced cautiously. The first drops caused a rapid rise of temperature, and the rate of addition of perchloric acid was chosen so that a quiet refluxing of the anhydride ensued. When all the acid was added, the mixture was stirred for one hour longer, then the flask was chilled, 10 ml water were added to hydrolyse excess anhydride, followed by 100 ml ether. The dark solution was decanted from the solid black precipitate and extracted several times with water, while the precipitate was boiled twice with 1 l water. By treating the aqueous extracts with perchloric acid, the orange-coloured *perchlorate*, m.p. 209° (from acetic acid) was obtained (3 g, 4.3 % yield) (Found : C, 53.50 ; H, 4.99. $C_{14}H_{15}ClO_6$ requires : C, 53.56 ; H, 4.78 %). By dissolving 1 g of the perchlorate in 30 ml cold conc. hydrochloric acid and treating the filtered solution with 4 g ferric chloride hydrate dissolved in 10 ml conc. hydrochloric acid, a copious precipitate of the *chloroferrate*, m.p. 142° was obtained ; it was thoroughly washed with conc. hydrochloric acid and was purified by dissolving it in dil. hydrochloric acid and adding a dilute solution of ferric chloride in conc. hydrochloric acid . The iodide has m. p. 215° (lit. [18] m. p. 215°).

---

* As in previous cases,[2] the "chloroaluminates" do not give satisfactory analytical results and are in fact mixtures of chloroaluminates and chlorides, possibly with traces of chloroferrates.

** Obtained from ethyl *p*-toluate and methylmagnesium iodide, followed by dehydration during distillation, b.p. 83–85°/25 mm.

2,6-*Dimethyl*-4-(p-*hydroxyphenyl*)-*pyrylium perchlorate*. The previous perchlorate (2.5 g) was heated in sealed tube at 150° for 8 hrs with 38 ml 40 % hydrobromic acid. After cooling the solution is diluted with 10 ml water, filtered, and treated with 70 %-perchloric acid ; the precipitated *perchlorate*, m.p. 225—227° (from acetic acid) weighs 1.4 g and gives a large m.p. depression with the previous perchlorate. Yield 61 % (Found : C, 52.04 ; H, 4.42. $C_{13}H_{13}ClO_6$ requires : C, 51.91 ; H, 4.35 %). By dissolving the perchlorate in conc. hydrochloric acid and treating it with $FeCl_3$ in conc. HCl, the *chloroferrate* m.p. 155° was obtained (from $FeCl_3$-containing hydrochloric acid).

If, instead of being treated with perchloric acid, the solution in HBr resulted after hydrolysis of the methoxy group is treated with a saturated solution of sodium acetate, a brownish-red precipitate m.p. ca. 135° is formed, readily soluble in nearly all solvents excepting petroleum ether. By dissolving this precipitate in acetic acid and adding perchloric acid and ether, 2,6-dimethyl-4-*p*-hydroxyphenylpyrylium perchlorate was obtained, identified by mixed m.p. The purification of the phenylogous pyrone IV contained in this precipitate was unsuccessful (IR and UV spectra showed, however, its presence), possibly because of traces of pseudobase (4-*p*-hydroxyphenyl-3-heptene-2,6-dione).

*Acknowledgement*. We thank Prof. Dr. R. Wizinger and Dr. J. Kelemen for communicating unpublished data, and Mr. C. N. Rențea for experimental assistance.

---

[18] W. SCHNEIDER, *Liebigs Ann. Chem.*, **432**, 297 (1922).

# TRAVAUX PARUS AUX ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

SILVIA IONESCU, **Reacții chimice induse de radiațiile ionizante** (Réactions chimiques produites par les radiations ionisantes), 271 p., 15 lei.

C. D. NENIȚESCU, I. P. CANTUNIARI, I. G. DINULESCU, **Nomenclatura chimiei organice** (Nomenclature de la chimie organique), 96 p., 3,65 lei.

G. A. RĂDULESCU, **Proprietățile țițeiurilor romînești** (Propriétés des pétroles bruts roumains), 357 p. + 9 pl., 19,20 lei.

I. REICHEL, **Tehnologia coloranților antrachinonici** (Technologie des colorants anthraquinoniques), 440 p. + 3 pl., 21,50 lei.

* * * **Symposion über aktuelle Fragen der Chemie und Technologie des Zellstoffes** (Jassy, 24. – 27. September 1961), 627 p. + 4 pl., 39 lei.

ILIE VASILESCU, **Enzimele** (Les enzymes), 429 p., 22,80 lei.

CĂLIN ADRIAN VASILESCU, PERICLE SVORONOS, VICTOR PIMSNER, **Exploatarea rațională a gazelor naturale** (L'exploitation rationnelle des gaz naturels), 367 p. + 7 pl., 26,40 lei.

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR
DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT
1883

PRINTED IN RUMANIA

W

# NOTICE TO AUTHORS

*Revue Roumaine de Chimie* publishes papers in chemistry in the following languages : Russian, English, French, German or Spanish. Authors are requested to submit papers, reviews, notes or short communications, which have not been previously published elsewhere. Manuscripts should be typewritten double spaced. Tables are to be submitted on separate pages. Diagrams must be drawn in Indian ink on transparent paper. Tables and illustrations will be numbered with Arabic figures and their number will be kept to a minimum ; the same data must not be given in tables and in illustrations. Separate sheets with chemical formulas and with the captions must be included. References should be cited according to their order in the text ; names of authors must be preceded by their initials ; periodicals are to be abridged according to the international usage (cf. e.g. *Current Chemical Papers*). References are to be grouped at the end of the paper, although they will appear as footnotes. A summary of maximum 15 lines must precede the text.

A number of 50 free reprints will be supplied to the authors. The contents of the papers shall be the sole responsibility of the authors. Papers from Rumania and from abroad are taken in consideration.

All correspondence should be addressed to The Editor, Strada Dumbrava Roşie 23, Bucureşti 9, Rumania.

La « Revue Roumaine de Chimie » paraît 12 fois par an.

Le prix d'un abonnement est de 120 lei.

En Roumanie, les demandes d'abonnement peuvent être adressées aux offices postaux, aux agences de poste et aux facteurs.

Toute commande de l'étranger (fascicules ou abonnements) sera adressée à

CARTIMEX
Boîte postale 134—135
Bucarest
Roumanie

ou à ses représentants à l'étranger.

**Lei 12. —**

F 1103

# REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

TOME 9
N° 2
Février 1964

ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

Rev. Roumaine Chim.

pp. 97–160

## COMITÉ DE RÉDACTION

*Rédacteur en chef* :

C. D. NENIȚESCU, membre de l'Académie de la République Populaire Roumaine.

*Rédacteurs* :

A. T. BALABAN et V. E. SAHINI, membres correspondants de l'Académie de la République Populaire Roumaine.

*Collège de rédaction* :

CR. SIMIONESCU, membre de l'Académie de la République Populaire Roumaine; EM. BRATU, M. IONESCU et CONST. GH. MACAROVICI, membres correspondants de l'Académie de la République Populaire Roumaine et P$^{r}$ G. OSTROGOVICH.

**Paraît 12 fois par an**

# REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

(suite de *Revue de Chimie Acad. R.P.R.*)

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT

Tome 9, N° 2 Février 1964

Page

A. T. BALABAN and Z. SIMON, Aromaticity. Part IV. On the aromaticity of five-membered rings containing boron and nitrogen heteroatoms . . . 99—104

FLORICA BĂRBULESCU, ELENA CONSTANTINESCU et IOAN ST. POPESCU, Eléments thermogalvaniques . . . . . . . . . . . . . . . 105—111

Z. SIMON und MARIETA BREZEANU, Über den *Trans*-Effekt bei den ebenen Komplexverbindungen des zweiwertigen Platins. . . . . . . . . . . . 113—119

P. SPACU, ELENA ANTONESCU und SILVIA PLOȘTINARU, Verbindungen des Lanthans und des Ceriums mit PAR (4-(2-Pyridylazo)-resorcinol) . . 121—126

CONST. GH. MACAROVICI et RODICA MICU-SEMENIUC, Etude des combinaisons complexes aux dérivés diphényliques. XI. La détermination des solubilités de quelques combinaisons complexes formées par le cuivre avec des dérivés diaminodiphényliques au moyen des isotopes radio-actifs $^{64}$Cu ou $^{127}$I . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 127—130

TATIANA ONCESCU and DOINA ZUGRĂVESCU, Contributions regarding the influence of the acid concentration on the chromatographic behaviour of inorganic ions . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 131—135

D. FĂRCAȘIU, M. FĂRCAȘIU and A. T. BALABAN, Pyrylium salts obtained by diacylation of olefins. Part XIV. Acetylation of α, β-unsaturated ketones, β-hydroxyketones and β-chloroketones derived from 2-methylbutenes . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 137—145

NICOLAE BODOR, LUDOVIC FEY, MAGDA KIRCZ and FRANCISC HODOȘAN, On the direct iodination of 20-oxopregnanes . . . . . . . 147—153

LUCREȚIA ALMASI und ANDREI HANTZ, Über heteroorganische Verbindungen. XX. Reaktionen des O,O-Diäthyl-natrium-thiophosphites mit *p*-Chlorbenzolschwefelchlorid- bzw. *p*-Chlorbenzolsulfinylchlorid . . . . . 155—160

RÉDACTION: Str. Dumbrava Roșie 23, Bucarest 9, Roumanie

Revue Roumaine de Chimie, **9**, 99—104 (1964)

# AROMATICITY. PART IV

## ON THE AROMATICITY OF FIVE-MEMBERED RINGS CONTAINING BORON AND NITROGEN HETEROATOMS *

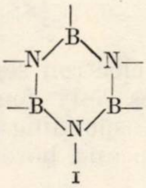
A. T. BALABAN and Z. SIMON

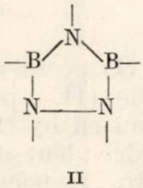
Institute for Atomic Physics and Institute of Physical Chemistry of the Academy of the R.P.R., P.O. Box 35, Bucharest

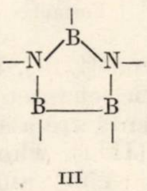
*Received December 9, 1963*

Molecular orbital calculations with three sets of parameter values show that, contrary to the assertions of Bochvar and Bagaturyants, five-membered monocyclic compounds containing three nitrogen and two boron heteroatoms obey the Hückel rule and are aromatic, while compounds containing three boron and two nitrogen heteroatoms possess a low-lying vacant orbital and are expected to be unstable.

In a recently published paper,[1] Bochvar and Bagaturyants studied by means of molecular orbital calculations the conjugation energy and the relative stability of borazole (I) and other heterocyclic molecules containing boron and nitrogen heteroatoms, such as the still unknown compounds (II) and (III) (in formulas I — III the groups bonded to the boron and nitrogen heteroatoms are not indicated; they may be H, Alk, Ar, Hal, OR, $NR_2$, SR, etc.)


I


II


III

On the basis of M. O. computations with two sets of parameters (sets *A* and *B* from Table 1), the above authors [1] concluded that (II) must be less stable than (III) and that the latter compound (III) has a complete electronic shell in the Hückel sense, because all its molecular orbitals whose energy is lower than the coulomb integral of nitrogen are completely occupied.

---

* Preceding papers in the series are to be considered: part I, A. T. BALABAN, *Studii şi Cercetări chim.* (*Acad. R.P.R.*), **9**, 257 (1959); part II, A. T. BALABAN and Z. SIMON, *Tetrahedron*, **18**, 315 (1962); part III, Z. SIMON and A. T. BALABAN, *Rev. Chim.* (*Acad. R.P.R.*), **7**, 555 (1962).

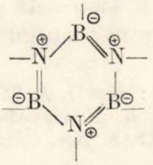
[1] D. A. BOCHVAR and A. A. BAGATURYANTS, *Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. khim. Nauk*, **1963** 785.

However, these conclusions are at variance with the Hückel rule. Indeed, according to the previously proposed systematics, [2] the nitrogen heteroatom in compounds (I) — (III) is of type [X5b] and the boron atom is of type [Z3b], hence (II) possesses an electron sextet and must show aromatic character, while (III) possesses only four $\pi$-electrons. These arguments are also illustrated by the corresponding limiting structures (Ia) — (IIIa), whose quadrivalent nitrogen and boron heteroatoms are of type [Y5b] and [Y3b], respectively.

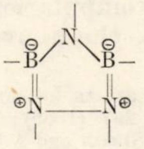
*Table*

**Parameter values and energies of molecular**

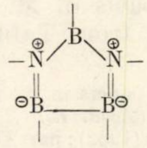
| Parameter set | | A[1] | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Parameter values | | $\gamma = -2.5$ eV; $S = 0.25$<br>$\gamma_{C-N} = 0.8\,\gamma$; $\gamma_{C-C} = 0.9\,\gamma$; $\gamma_{C=C} = 1.1\,\gamma$<br>$\gamma_{C-B} = 0.7\,\gamma$; $\gamma_{B-N} = 0.92\,\gamma$; $\gamma_{B-B} = 0.8\,\gamma$<br>$\gamma_{N-N} = 0.6\,\gamma$; $\delta_N = +0.92\,\gamma$; $\delta_B = -0.92\,\gamma$ | | | |
| | Compound | IV | II | III | V |
| Energy levels | vacant | +6.95<br>+4.55 | +6.88<br>+4.68 | +7.77<br>+6.46<br>+0.71 | +6.95<br>+5.94<br>+0.17 |
| (eV) | occupied | —1.56<br>—2.05<br>—3.92 | —1.92<br>—2.84<br>—3.84 | —2.72<br>—3.54 | —1.56<br>—3.10 |
| Reference | $\delta_N$ | —2.30 | —2.30 | —2.30 | 0.00 |
| level | Formulas b | —0.77 | —2.30 | —2.30 | 0.00 |
| (eV) | Formulas c | —0.77 | —0.77 | 0.00 | 0.00 |



Ia



IIa



IIIa

---

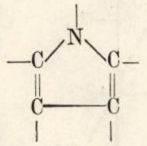
[2] A. T. Balaban, *Studii și Cercetări de chim.* (*Acad. R.P.R.*), **7**, 257 (1959).

Thus an atom pair $>B-N<$ or $>\overset{\ominus}{B}=\overset{\oplus}{N}<$ behaves similarly to a $>C=C<$ double bond, due account being given to the electronegativity (aromaticity constant[3]) differences. It is obvious that (IIa) is related to pyrrole (IV) whose aromaticity is certain, while (IIIa) is related to the unknown borole (V) which is a Z-homolog[3] of the unstable and non-aromatic cyclobutadiene, and to cyclopentadienone VI which, unless it has phenyl substitutents, is also unstable. These analogies also suggest that II, not III, is expected to be aromatic.

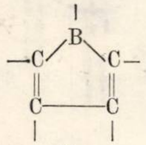
*1*

**orbitals in compounds IV, II, III, and V**

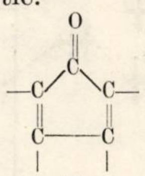
| B[1] | | | | Dewar[4] | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\gamma = -2.5$ eV; $S = 0.25$<br>$\gamma_{C-N} = 0.8\,\gamma$; $\gamma_{C-C} = 0.9\gamma$; $\gamma_{C=C} = 1.1\,\gamma$<br>$\gamma_{C-B} = 0.7\,\gamma$; $\gamma_{B-N} = 0.72\,\gamma$; $\gamma_{B-B} = 0.8\gamma$<br>$\gamma_{N-N} = 0.6\gamma$; $\delta_N = +1.08\gamma$; $\delta_B = -1.08\gamma$ | | | | $S = 0$<br>$\beta_{C-N} = 0.9\,\beta$; $\beta_{C-C} = 0.9\beta$; $\beta_{C=C} = 1.1\,\beta$<br>$\beta_{C-B} = 0.9\beta$; $\beta_{B-N} = 0.5\,\beta$; $\beta_{B-B} = 0.8\,\beta$<br>$\beta_{N-N} = 0.6\,\beta$; $\alpha_N = \alpha + 1.6\,\beta$; $\alpha_B = \alpha - 1.6\,\beta$ | | | |
| IV | II | III | V | IV | II | III | V |
| +6.95<br>+4.40 | +5.40<br>+3.96 | +7.09<br>+4.93<br>+0.99 | +6.95<br>+6.40<br>+0.30 | α—1.64 β<br>α—1.17 β | α—1.80 β<br>α—1.69 β | α—2.46 β<br>α—1.76 β<br>α—0.88 β | α—2.40 β<br>α—1.64 β<br>α—0.11 β |
| —1.56<br>—2.17<br>—3.84 | —1.95<br>—3.10<br>—3.86 | —2.93<br>—3.44 | —1.56<br>—3.04 | α+0.74 β<br>α+1.16 β<br>α+2.51 β | α+1.09 β<br>α+1.66 β<br>α+2.34 β | α+1.66 β<br>α+1.84 β | α+0.74 β<br>α+1.81 β |
| —2.70 | —2.70 | —2.70 | 0.00 | α+1.60 β | α+1.60 β | α+1.60 β | α |
| —0.90 | —2.70 | —2.70 | 0.00 | α+0.53 β | α+1.60 β | α+1.60 β | α |
| —0.90 | —0.90 | 0.00 | 0.00 | α+0.53 β | α+0.53 β | α | α |



IV



V



VI

In order to verify these ideas, we repeated the calculations by the method of molecular orbitals with overlap using both sets of parameters

---

[3] A. T. Balaban and Z. Simon, *Tetrahedron*, **18**, 315 (1962).

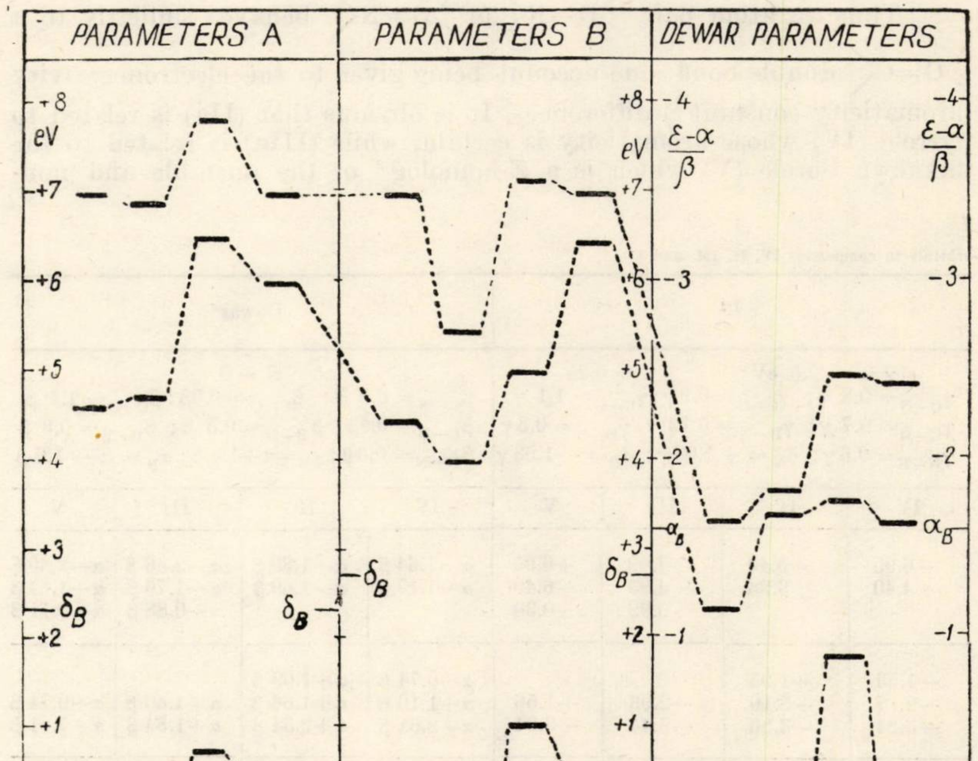
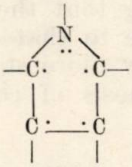
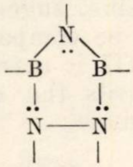

PARAMETERS A
PARAMETERS B
DEWAR PARAMETERS
eV
+8
+7
+6
+5
+4
+3
+2
+1
0
-1
-2
-3
-4
$\delta_B$
$\delta_N$
$\frac{\varepsilon-\alpha}{\beta}$
-4
-3
-2
-1
0
+1
+2
$\alpha_B$
$\alpha_N$
Compound
IV
II
III
V

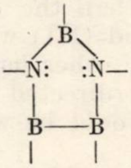
Fig. 1. — Molecular orbitals in compounds IV, II, III, and V.

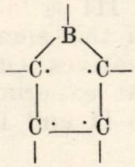
$A$ and $B$ as in,[1] as well as by the method of molecular orbitals without overlap using parameters proposed by Dewar.[4] The results of these calculations are shown in table 1 and in figure 1. In addition to the bonding levels (whose energies in the case of parameters $A$ and $B$ agree with published data [1]), table 1 and figure 1 also contain antibonding levels. As emphasised in the following discussion, the position of these latter levels is an important factor in the concept of aromaticity.

In the paper cited above,[1] the stability (in the approximation employed) of the $\pi$-electron systems is considered relatively to the energy of electrons localized to nitrogen (two electrons) and boron atoms (no electron). However, relatively to this reference level, equal to the coulomb integral of nitrogen, $\delta_N$, pyrrole (IV) would paradoxically appear as non-aromatic, because it possesses occupied levels with higher energies than $\delta_N$. If in compounds IV, II, III, and V the reference level is considered equal to the mean energy of the electrons localized as in formulas b, the second row of values from table 1 for the reference level is obtained. In this case only II would possess a filled orbital above the reference level.

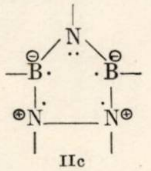

IVb

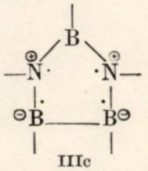

IIb


IIIb


Vb

If, however, formulas IIa and IIIa are taken into account, the reference level should be considered equal to the mean energy of electrons localized as shown in formulas c, leading to the last row in table 1. In this case all four compounds have all their filled orbitals under the reference level. The same conclusion would be reached if resonance between reference structures would be considered (IIb↔IIc, IIIb↔IIIc). It appears that the reference level is somewhat arbitrary and conventional, hence arguments based solely on it are inconclusive.


IIc


IIIc

A molecule containing a complete electronic shell is one in which all bonding molecular orbitals are occupied with electrons and there is a large energy gap between bonding and antibonding orbitals. Figure 1 shows that although all four molecules IV, II, III, and V have all their bonding orbitals filled, only the first two compounds fulfil this requirement. Both III and V have a vacant orbital whose energy is only slightly above zero, therefore they would react readily with electron donors, and would be easily reducible; compound III seems, however, more stable than V, especially if one considers the Dewar parameters. Although determined experimentally,[4] these parameters lead to values of $\beta_{B-N}/|\alpha_B-\alpha|$ and $\beta_{B-N}/|\alpha_N-\alpha|$ which seem too small.

Inspection of figure 1 shows that compounds IV and II on the one hand, and III and V on the other hand have very similar energy levels, and that the results of calculations do not differ qualitatively with the three sets of parameters.

Even with the parameters proposed by Rasch,[5] the results are similar and the values of the energy levels are close to those obtained with the Dewar parameters.

In conclusion, the complete molecular orbital calculation (considering also antibonding orbitals) suggests that, although (II) has apparently a lower resonance energy per electron than (III), the former compound ought to be more stable and to resemble pyrrole, while the latter ought to react as a diene and to be a strong Lewis acid, owing to the fact that the energy gap between the lowest empty and the highest occupied levels is smaller in III than in II.

Indeed, with all sets of parameters, the lowest empty molecular orbital of III is lower than the $\delta_B$ value, suggesting that the electron affinity of this compound (III) would be comparable to that of simple $R_3B$ derivatives. On the other hand, III is markedly more stable than V, so that experiments directed towards the synthesis of compounds related to II and III would be welcome.

---

[4] M. J. S. Dewar and H. Rogers, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 395 (1962).

[5] G. Rasch, *Z. Chem.*, **2**, 347, 382 (1962); **3**, 35 (1963).

Revue Roumaine de Chimie, 9, 105—111 (1964)

# ÉLÉMENTS THERMOGALVANIQUES

FLORICA BĂRBULESCU, ELENA CONSTANTINESCU et IOAN ST. POPESCU

Laboratoire de Chimie-Physique, Faculté de Chimie, Université de Bucarest, 13, Bd. Republicii

*Reçu à la rédaction le 15 décembre 1963*

On a mis en évidence la transformation polymorphe de l'étain $\beta$ et étain $\alpha$, par des mesures de f.é.m. et à partir des données obtenues on a calculé la chaleur de transformation correspondante.

Dans un travail antérieur l'un de nous [1] a montré que suivant la théorie de Nernst, on peut calculer la f.é.m. d'un élément thermogalvanique du type

$$\underset{T_1}{M_1}/M^{+}_{(a_{M+})}/\underset{T_2}{M_1}$$

à l'aide de la relation simple :

$$E = \frac{\partial E}{\partial T}(T_1 - T_2) = \varepsilon(T_1 - T_2)$$

où $\varepsilon$ est une constante spécifique pour chaque électrode, car pour de petits intervalles de température, $\frac{\partial E}{\partial T}$ peut être considéré constant. Cette relation a été vérifiée pour une série d'éléments thermogalvaniques avec des résultats très satisfaisants.

En reprenant cette étude pour l'étain, nous avons constaté que la loi établie est valable pour les éléments formés avec des électrodes d'étain, le métal ayant le même état cristallin.

Pour obtenir les métaux des électrodes, on a fondu des bâtons d'étain p.a. de même dimension ; un système à vis permettait d'introduire les métaux dans le circuit, par des fils en cuivre de diamètre de 0,5 mm. Les bâtons d'étain plongés dans deux vases identiques, thermostatés, contenant une solution décinormale de $SnCl_2$, acidulée de HCl jusqu'au pH = 4 (fig. 1). Les deux électrodes étaient associées à l'aide d'un tube rempli avec la même solution d'électrolyte afin de supprimer le potentiel de diffusion. Chaque électrode était munie d'un thermomètre ayant une précision de $\pm$ 0,01°C. La f.é.m. était mesurée avec un compensateur

---

[1] D. RĂDULESCU et FL. BĂRBULESCU, *Bul. Soc. Chim. Rom.*, **18**, 137 (1936).

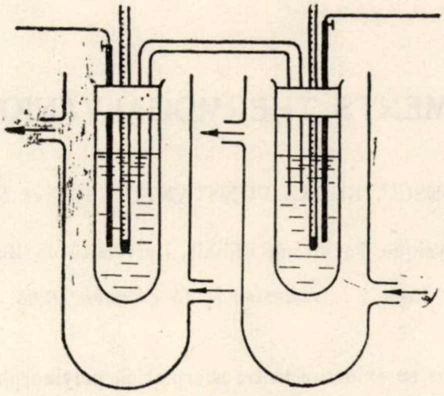


Fig. 1

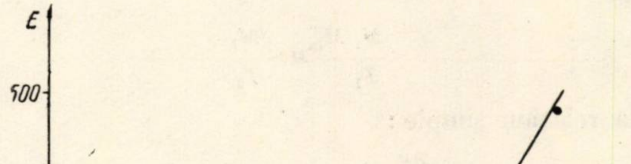


Fig. 2

Feussner, permettant d'apprécier $10^{-5}$V, comme instrument de zéro ayant un galvanomètre à miroir, d'une sensibilité de $7{,}5.10^{-9}$A/s.

1. Des formes polymorphes de l'étain, l'étain gris ($\alpha$) et l'étain blanc ($\beta$), signalés par Fritzsche[2], ont fait l'objet d'une étude systématique effectuée par E. Cohen[3] et ses collaborateurs.

E. Cohen et K. Douwes[4] donnent, comme point de transition de l'étain gris en étain blanc, la température de 13°C. Nous nous sommes proposé de mettre en évidence la température de transformation polymorphe de l'étain à l'aide des éléments thermogalvaniques. Pour cela, nous avons fait une pile avec deux électrodes identiques d'étain gris,

$$\begin{array}{c} + \ \mathrm{Sn/SnCl_2(0{,}1\ N)/Sn} \ - \\ T_1 \qquad\quad T_2 \end{array}$$

l'une étant thermostatée à 0°C et l'autre à une température variable jusqu'à une valeur supérieure à celle correspondant à la transformation de l'étain. Si l'on inscrit dans un graphique les valeurs expérimentales, données dans le tableau 1 a ($E$ en fonction de $\Delta T$), on obtient (fig. 2)

*Tableau 1 a*

$T_2 = 0°\mathrm{C}$

| $T_1 - T_2$ | $E_{\text{obs}}$ (V) | $T_1 - T_2$ | $E_{\text{obs}}$ (V) |
|---|---|---|---|
| 7,0 | 0,00112 | 14,0 | 0,00224 |
| 7,6 | 0,00123 | 15,0 | 0,00250 |
| 8,6 | 0,00140 | 16,0 | 0,00270 |
| 9,2 | 0,00150 | 17,0 | 0,00290 |
| 10,0 | 0,00160 | 18,0 | 0,00310 |
| 11,5 | 0,00184 | 19,0 | 0,00330 |
| 12,0 | 0,00192 | 27,5 | 0,00490 |
| 13,0 | 0,00210 | | |

une droite dont la pente $\varepsilon$ change brusquement à 14°C, température de la transformation de l'étain $\beta$ en étain $\alpha$. Les deux pentes distinctes correspondent à $\varepsilon_\beta$ et $\varepsilon_\alpha$. Ces valeurs nous permettent d'évaluer la chaleur de transformation allotropique de l'étain.

D'après l'équation de Gibbs-Helmholtz

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S,$$

on a

$$-nFE = \Delta H - nFT\,\frac{\partial E}{\partial T},$$

d'où

$$\frac{\partial E}{\partial T} = \frac{\Delta S}{nF} = \varepsilon.$$

---

[2] J. Fritzsche, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **2**, 112 (1869).

[3] E. Cohen et C. Van Eijk, *Z. Phys. Chem.*, **30**, 601 (1899).

[4] E. Cohen et K. Douwes Dekker, *Z. phys. Chem.*, **127**, 178 (1927).

Pour deux températures différentes, correspondant à deux états allotropiques de l'étain, on a

$$\varepsilon_\beta - \varepsilon_\alpha = \frac{S_\beta - S_\alpha}{2\,F},$$

et encore

$$2\,F\,(\varepsilon_\beta - \varepsilon_\alpha) = S_\beta - S_\alpha,$$

et comme

$$S_\beta - S_\alpha = \frac{\Delta H}{T\,(\text{transf.})},$$

on obtient la valeur $\Delta H$ correspondant à la transformation de l'étain $\beta$ en étain $\alpha$. La valeur obtenue est consignée dans le tableau 1 b.

*Tableau 1 b*

| $\varepsilon_\beta$ V/°C | $\varepsilon_\alpha$ V/°C | $S_\beta - S_\alpha$ cal/°C | $\Delta H$ cal/At. g |
|---|---|---|---|
| $2{,}0.10^{-4}$ | $1{,}61.10^{-4}$ | 1,806 | 519 |

2. Pour vérifier les résultats obtenus avec l'élément d'étain thermogalvanique, nous avons étudié la f.é.m. d'un élément composé d'une électrode d'étain, à différentes températures, associée à une électrode de calomel, maintenue à température constante (25°)

$$-\ \mathrm{Sn/SnCl_2\,(0{,}1\,N)}\ ;\ \ \mathrm{KCl\,(sat.)}\ ;\ \ \mathrm{Hg_2Cl_2\,(s)/Hg}\ +$$

Les données expérimentales sont insérées dans le tableau 2 a.

*Tableau 2 a*

| $T$°C | $E_{\text{obs}}$ (V) | $T$°$C$ | $E_{\text{obs}}$ (V) | $T$°C | $E_{\text{obs}}$ (V) |
|---|---|---|---|---|---|
| 35 | 0,4698 | 13,6 | 0,4662 | 5,8 | 0,4651 |
| 30 | 0,4690 | 12,6 | 0,4661 | 5,0 | 0,4650 |
| 25 | 0,4681 | 11,5 | 0,4659 | 4,0 | 0,4650 |
| 22 | 0,4676 | 10,5 | 0,4657 | 3,0 | 0,4650 |
| 20 | 0,4673 | 9,5 | 0,4656 | 1,8 | 0,4648 |
| 15 | 0,4664 | 8,8 | 0,4655 | 0 | 0,4645 |
| 14,6 | 0,4663 | 8,0 | 0,4654 | —0,5 | 0,4644 |
| 14 | 0,4662 | 7,0 | 0,4653 | —1,0 | 0,4643 |

Sur la fig. 3 sont reportées les valeurs de la f.é.m. en fonction des températures. La courbe tension-température présente deux paliers : l'un correspondant à la transformation polymorphe de l'étain, entre 13 — 14°C, et un autre palier, entre 3 — 5°C. Le premier palier, qui apparaît pour une variation lente de température, se réduit à un point d'inflexion dans une transformation rapide (fig. 2).

La chaleur de transformation $\Delta H$ calculée à l'aide des valeurs $\varepsilon_\beta$ et $\varepsilon_\alpha$ obtenues des pentes tracées dans la fig. 3, est de 505 cal/At.g/,

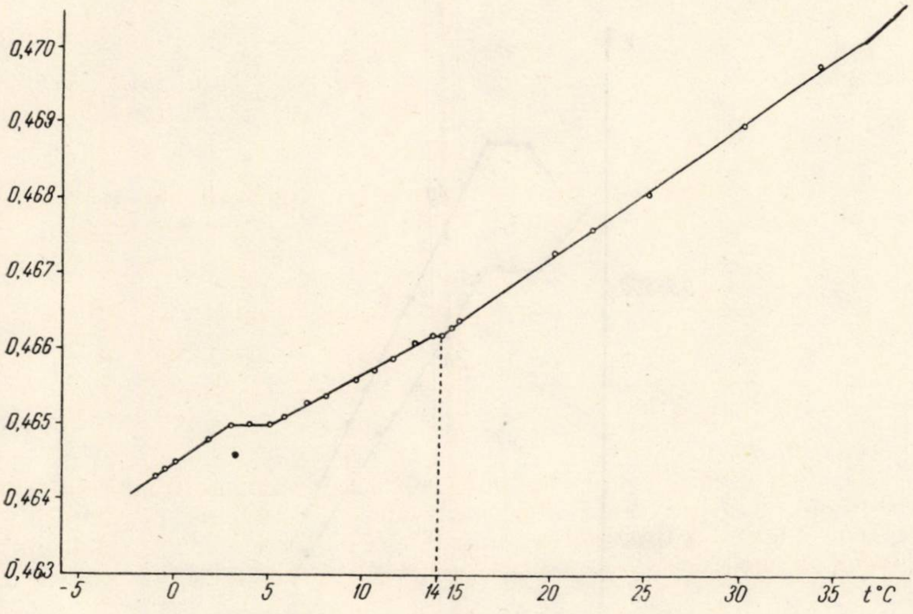


Fig. 3

valeur très proche de celle du thermoélément précédent, comme on peut le voir du tableau 2 b.

*Tableau 2 b*

| $\varepsilon_\beta$ V/°C | $\varepsilon_\alpha$ V/°C | $S_\beta - S_\alpha$ cal/°C | ΔH cal/At. g |
|---|---|---|---|
| $1{,}70.10^{-4}$ | $1{,}32.10^{-4}$ | 1,760 | 505 |

Quant au palier correspondant à l'intervalle 3 — 5°C, nous l'attribuons aux transformations caractéristiques de l'eau à cette température. Pour vérifier cette supposition, nous avons repris les expériences dans les mêmes conditions, avec des électrodes de zinc et d'argent, plongées dans les solutions décinormales de leurs sels. On voit, dans la fig. 4, qu'en reportant les valeurs des f.é.m. en fonction des températures, nous retrouvons les paliers au même intervalle de température.

3. La chaleur de transformation de l'étain gris en étain blanc a été déterminée, soit par des mesures de f.é.m., — d'où, suivant E. Cohen[5] $\Delta H = 730$ cal/At.g, tandis que W. Küster et A. Thiel[6] trouvent 1130 cal/At.g, — soit par des mesures calorimétriques, dont J. N. Brönsted[7] obtient pour $\Delta H$ une valeur moyenne de 532 cal/At.g.

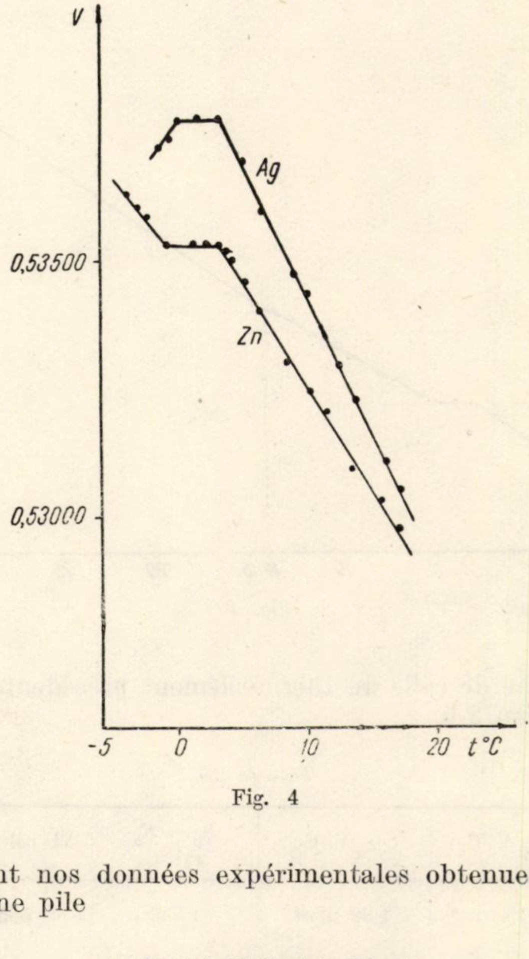


Fig. 4

En utilisant nos données expérimentales obtenues par la mesure de la f.é.m. d'une pile

$$- \mathrm{Sn\,(gris)/SnCl_2\,(1\,N)/Sn\,(blanc)} +$$

dont la poudre d'étain gris a été obtenue de l'étain blanc soumis 14 jours à —18°, nous avons trouvé pour $\Delta H$, à l'aide de la relation de Gibbs-

---

[5] E. Cohen et A. L. Th. Moesveld, *Z. phys. Chem.*, **115**, 151 (1925).
[6] W. Küster et A. Thiel, Lehrbuch der allgemeinen Chemie, Bd. 2, p. 130 (1914).
[7] J. N. Brönsted, *Z. phys. Chem.*, **88**, 479 (1914).

Helmholtz, comme on peut le voir du tableau 3, la valeur 550 cal/At. g, valeur très proche de celle obtenue par Brönsted par des mesures calorimétriques.

*Tableau 3*

| $E$ | $\partial E/\partial T\ 10^5$ | $H$ cal/At.g |
|---|---|---|
| 0,00157 (25°C) | 4,6 | 550,6 |

Revue Roumaine de Chimie, 9, 113—119 (1964)

# ÜBER DEN *TRANS*-EFFEKT BEI DEN EBENEN KOMPLEXVERBINDUNGEN DES ZWEIWERTIGEN PLATINS

Z. SIMON und MARIETA BREZEANU

Forschungszentrum für physikalische Chemie, Str. Dumbrava Roşie, 23, Bukarest

*Eingegangen am 13. November 1963*

Es wird angenommen, daß der *Trans*-Effekt für schwach komplexbildende Liganden parallel mit der Bindungsstärke ist. Bei stärker komplexbildenden Liganden, ohne freie niedere $\pi$-Orbitale, wird der *Trans*-Effekt parallel mit der Leichtigkeit sein mit welcher ein Elektron von dem $d_{xz}$- oder $d_{yz}$-Orbital auf die $d_{x^2-y^2}$-Orbitale des $Pt^{2+}$ übergehen kann, also antiparallel mit der Stellung der Liganden in der spektrochemischen Reihe.

Es wird an Hand von drei Faktoren eine Erklärung für die *Trans*-Effektreihe vorgeschlagen. Für die mit dem zweiwertigen Platin schwach komplexbildenden Liganden ($ClO_4^-$, $NO_3^-$, $SO_4^{2-}$, $H_2O$, $OH^-$) wird angenommen, daß die Bindungsspaltung $Pt^{2-}$-Ligand geschwindigkeitsbedingend ist und damit der *Trans*-Effekt zur Komplexbildungsfähigkeit parallel verläuft. Für die stärker komplexbildenden Liganden wird die Abstoßung zwischen Substituent und den Elektronen der $d_{xz}$- oder $d_{yz}$-Orbitale des zweiwertigen Platins als geschwindigkeitsbedingend angesehen. In diesem Fall findet die Substitution bei der Diagonale statt, die jenem Orbital ($d_{xz}$ oder $d_{yz}$) entspricht, von dem die Elektronen leichter auf ein freies und niederes $\pi^*$-Orbital eines Liganden von der entsprechenden Diagonale oder auf das freie $d_{x^2-y^2}$-Orbital des $Pt^{2+}$-Ions übergehen.

Von der angegriffenen Diagonale wird der am schwächsten komplexbildende Ligand ersetzt. Gemäß der Theorie von Orgel, wonach die Liganden mit niederen freien $\pi^*$-Orbitalen den stärksten *Trans*-Effekt besitzen, muß von den Übergangsmechanismen der Mechanismus der ein $\pi^*$-Orbital eines Liganden in Mitleidenschaft zieht, der wirksamste sein. Für Halogene und Amine als Liganden, die verhältnismäßig stark komplexbildungsfähig sind, wird ein Antiparallelismus zwischen dem *Trans*-Effekt und der Stellung in der spektrochemischen Reihe vermutet, der mit den Versuchsangaben ziemlich gut übereinstimmt.

Die Versuchsdaten die anläßlich des Studiums der Substitutionsreaktionen und des *Trans*-Effektes der ebenen Komplexverbindungen des zweiwertigen Platins erzielt wurden, tragen eher ein qualitatives Gepräge als ein quantitatives und weisen darauf hin, daß der *Trans*-Effekt eher von kinetischen als von thermodynamischen Faktoren bedingt ist. [1,2]

Es sind auf Grund der Polarisation und der Bindungsenergie mehrere Theorien vorgeschlagen worden [1,2] an Hand derer jedoch der *Trans*-Effekt nicht befriedigend erklärt werden konnte. Orgel, Bersuker und andere [3,4] erklären den *Trans*-Effekt durch die Verzerrung des $d_{xz}$- (oder $d_{yz}$-) Orbitals unter der Wirkung des freien niederen $\pi^*$-Orbitals des Liganden $A$, d.h. eigentlich durch einen teilweisen Elektronenübergang von dem $d_{xz}$- (oder $d_{yz}$-) Orbital des Zentralions $M$ auf das $\pi^*$-Orbital des Liganden $A$. Dies verkleinert die Elektronendichte beim Metall und verkleinert somit die Abstoßung gegenüber den Substituenten $Y$, der sich in Richtung $xz$ (oder $yz$) $M$ nähert. Bersuker [4] ist bestrebt diese Erklärung an alle Liganden anzuwenden, sogar an diejenige ohne freiem niederem Orbital.

Vorliegende Arbeit bezweckt eine qualitative Erklärung der Reihe (1) des *Trans*-Effektes. Zum Unterschied von den bisherigen Erklärungen, die nur einen Faktor in Betracht zogen, trachtet diese Erklärung sämtliche Hauptfaktoren zu berücksichtigen, die die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmen. Die Reihe des *Trans*-Effektes (im Sinne der Abnahme) ist für das zweiwertige Platin folgende [1,2,3,4] :

$$\begin{gathered}\underset{1}{CN^-}\sim\underset{2}{C_2H_4}\sim\underset{3}{CO}>\underset{4}{NO}>\underset{5}{SC(NH_2)_2}\sim\underset{6}{R_2S}\sim\underset{7}{PR_3}\sim\underset{8}{SO_3H^-}\sim\underset{9}{NCS^-}\gtrsim\underset{10}{NO_2^-}\gtrsim\underset{11}{J^-}>\underset{12}{Br^-}>\underset{13}{Cl^-}>\\ >\underset{14}{F^-}\gtrsim\underset{15}{Py}\sim\underset{16}{en/2}\gtrsim\underset{17}{NH_3}\sim\underset{18}{RNH_2}>\underset{19}{OH^-}>\underset{20}{H_2O}\sim\underset{21}{SO_4^{2-}}>\underset{22}{NO_3^-}>\underset{23}{ClO_4^-}\end{gathered}\tag{1}$$

Im folgenden sei diese Reihe des *Trans*-Effektes mit der Reihe verglichen gemäß der die Komplexbildungsfähigkeit der Liganden variiert so wie mit der spektrochemischen Reihe. Die Komplexbildungsfähigkeit der Liganden gegenüber dem zweiwertigen Platin nimmt wie folgt zu [2,5,1]

$$NO_3^- < SO_4^{2-},\ OH^- < Cl^- < Br^- < NO_2^-,\ SCN^-,\ J^- < NH_3 < CN^- \tag{2}$$

Diese Reihe ist parallel zur Reihe des *Trans*-Effektes. $C_2H_4$ bildet eine Ausnahme und scheint eine dem $Cl^-$-Ion ähnliche Komplexbildungsfähigkeit zu besitzen ($C_2H_4$ wird aus den Lösungen der Verbindung $K[Pt\ Cl_3C_2H_4]$ durch einen Überschuß eines jeden rechts von $Cl^-$ in der

---

[1] F. **Basolo** und R. G. **Pearson**, Mechanisms of inorganic reactions. Kap. 4, New York, 1958.

[2] A. A. **Grinberg**, Vvedenye v khimyu komplexnykh sojedinenya. Kap. 5 und 8, Goskhimisdat., Leningrad — Moskau, 1951.

[3] I. V. **Bersuker** und A. V. **Ablov**, Khimicheskaya svyasi v komplexnykh sojedinenya. § 9, 32, 34, Kischinew, 1962.

[4] L. E. **Orgel**, Introduction to Ligand Field Theory, New York, 1961.

[5] B. V. **Nekrasov**, Kurs obshchei khimii. Moskau, 1954, S. 830.

Reihe (2)[6] stehenden Anions entfernt). Ebenso bildet $NH_3$, das komplexbildungsfähiger ist als $Cl^-$, eine Ausnahme.[7]

In ansteigender Ordnung des Δ-Parameters ist die spektrochemische Reihe folgende[3,4]:

$$\begin{aligned} & J^- < Br^- < CrO_4^{2-} < Cl^- \lesseqgtr N_3^- \lesseqgtr OH^- \lesseqgtr F^- \lesseqgtr CO_3^{2-} \lesseqgtr RCOO^- < HCOO^- < NO_3^- < \\ & < ox^{2-}/2 \lesseqgtr H_2O \lesseqgtr SCN^- < Py < NH_3 < en/2 < o\text{-phen} < SO_3^{2-} < NO_2^- < CN^- \end{aligned} \tag{3}$$

und ist antiparallel zum *Trans*-Effekt der zwischen $J^-$ und $NH_3$ sich befindenden Liganden der Reihe (1).

Die Leichtigkeit einen Liganden $L_i$ aus der Verbindung $ML_1L_2L_3L_4$ mittels dem Substituenten $Y$ zu entfernen, wird von folgenden Faktoren mit entsprechend verschiedener Bedeutung bedingt:

1) Energie der sich bildenden Bindung $M - Y$;

2) Energie der sich spaltenden Bindung $M - L_i$;

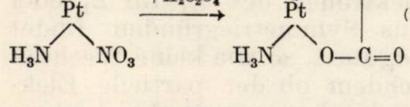
3) Abstoßungsverminderung zwischen $Y$ und den Elektronenwolken des Zentralions $M$, durch partiellen Elektronenübergang aus dem Orbital $d_{xz}$ (oder $d_{yz}$) auf

a) das freie $\pi^*$-Orbital eines Liganden $A$

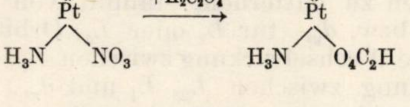
b) das höchste $d_{x^2-y^2}$-Orbital des Zentralions $M$ (das bei dem $Pt^{2+}$-Ion von Elektronenkonfiguration $d^8$ frei ist). Im folgenden sollen diese Faktoren einzeln besprochen werden;

1) Die Energie der sich bildenden $M - Y$-Bindung ist die Treibkraft der Substitutionsreaktion, wird aber die Reihe des *Trans*-Effektes nicht unmittelbar bedingen. Es ist aber zu erwarten, daß falls $Y$ gegenüber $M$ eine kleine Affinität besitzt (im Sinne der Reihe (2)), die relative Bedeutung der sich spaltenden Bindungsenergie $M - L_i$ zunimmt (die Reaktion nimmt einen $S_N1$-Teilcharakter an); wenn aber $Y$ gegenüber $M$ eine große Affinität besitzt, so nimmt die relative Bedeutung der Abstoßung zwischen $Y$ und den Elektronenwolken des Zentralions $M$ zu.

2) Ist die $M - L_i$-Bindung schwach, so nimmt die Substitutionsreaktion einen $S_N1$-Teilcharakter an und die Spaltung dieser Bindung bedingt die Reaktionsgeschwindigkeit. Deshalb ist zu erwarten, daß bei wenig komplexbildungsfähigen Liganden (gegenüber $Pt^{2+}$ — die ersten der Reihe (2)) der *Trans*-Effekt parallel zur Komplexbildungsfähigkeit variiert. Weiterhin soll der wenig komplexbildungsfähige Ligand unabhängig von den anderen Liganden des Komplexions ersetzt werden. Zu dieser Kategorie gehören wahrscheinlich die Liganden $ClO_4^-$, $NO_3^-$, $SO_4^{2-}$, $H_2O$ und $OH^-$ der Reihe (1). Tatsächlich wird aus den Reaktionen[6]



(I) und



(II)

---

[6] J. V. Quagliano und L. Schubert, *Chem. Rev.*, **50**, 201 (1952).

[7] A. A. Grinberg, G. A. Shagisultanova und M. J. Gelfman, *Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. khim. Nauk*, **1963** 585.

das $NO_3^-$ immer entfernt, obwohl für Reaktion (II) zu erwarten wäre, daß ein $NH_3$-Molekül in *Trans*-Stellung gegenüber $NH_3$ entfernt wird, weil das sich in *Trans*-Stellung befindende $NH_3$ stärker wirkt als das $NO_3^-$ (nach Reihe (1)).

3) Hinsichtlich des Elektronenübergangs ist Bild 1 erläuternd. Es stellt die geometrische Anordnung der Komplexverbindung $ML_1L_2L_3L_4$ und der $d$-Orbitale des zweiwertigen Platins dar. Wenn die Energie der zu spaltenden $M - L_i$-Bindung ansteigt, so wird die Bildung der $M - Y$-Bindung geschwindigkeitsbedingend. Die Abstoßung zwischen den Elektronenwolken des Zentralions $M$ und dem Substituenten $Y$ wird zum von den $L_i$-Liganden bedingten Faktor. Die größte Abstoßung gegenüber $Y$, welches sich einem $L_i$-Liganden nähert um diesen zu entfernen, stammt von den Elektronen des $d_{yz}$-(für $L_1$ oder $L_3$) bzw. $d_{yz}$- (für $L_2$ oder $L_4$) Orbitals. Aus Symmetriegründen findet keine Wechselwirkung zwischen $L_1$, $L_3$ und $d_{yz}$ statt, so wie keine Wechselwirkung zwischen $L_2$, $L_4$ und $d_{xz}$. Je nachdem ob der partielle Elektronenübergang vom $d_{xz}$- oder vom $d_{yz}$-Orbital (energetisch) leichter ist, wird dementsprechend die Diagonale $L_1L_3$ oder $L_2L_4$ angegriffen. Es ist zu erwarten, daß von den zwei auf der angegriffenen Diagonale befind-

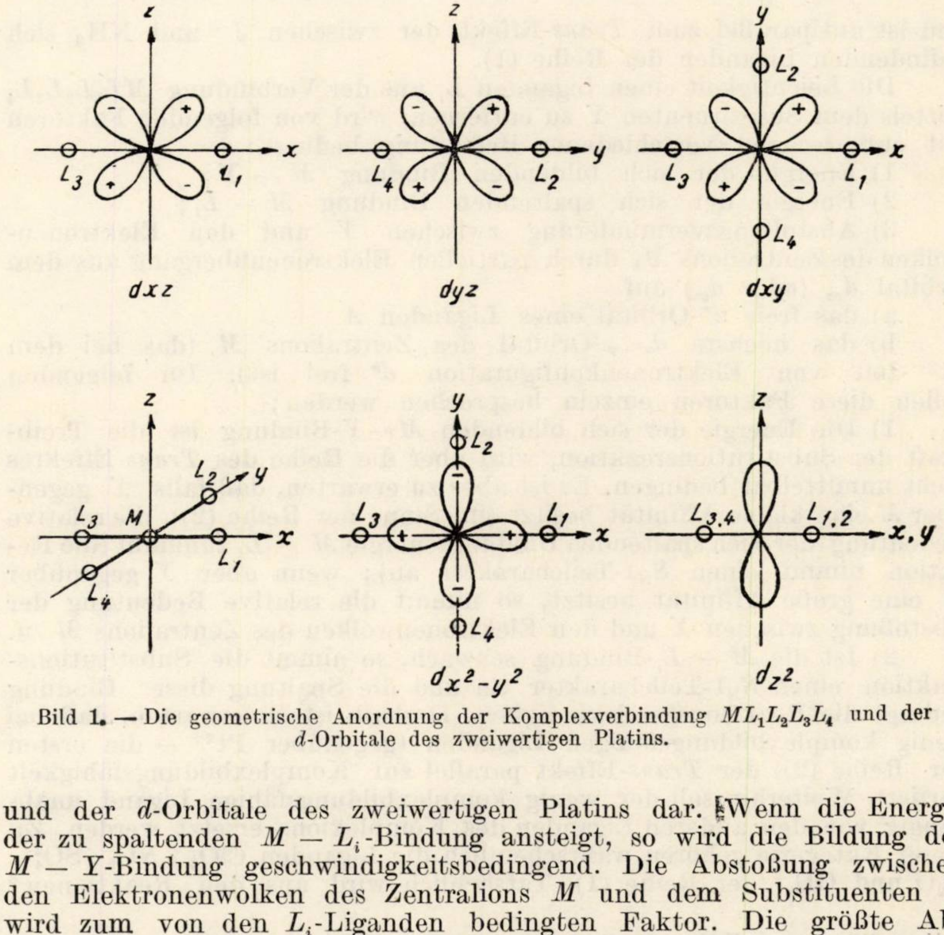
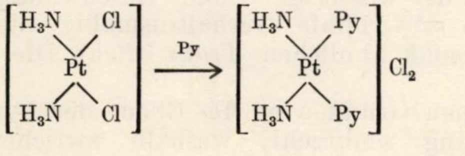


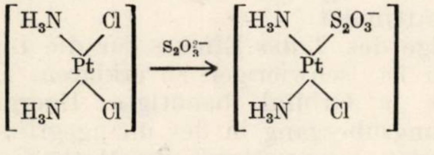
Bild 1. — Die geometrische Anordnung der Komplexverbindung $ML_1L_2L_3L_4$ und der $d$-Orbitale des zweiwertigen Platins.

lichen Liganden derjenige kleineren Volumens ersetzt wird. Falls zwischen den Volumina kein allzu großer Unterschied besteht, so wird der am schwächsten gebundene Ligand (der am wenigsten komplexbildungsfähige gemäß Reihe (2)) ersetzt. Derart wird in den Substitutionsreaktionen der Verbindung *cis*-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ das Chlor ersetzt, da es weniger komplexbildungsfähig ist und nicht $NH_3$, dessen *Trans*-Effekt schwächer ist[6]:



(III)

oder



(IV)

Die Tatsache, daß die Liganden mit dem größten *Trans*-Effekt freie niedere $\pi^*$-Orbitale haben, bedeutet, daß der Elektronenübergang auf das $\pi^*$-Orbital des Liganden (in der Verringerung der Abstoßung) wirksamer ist, als auf dem $d_{x^2-y^2}$-Orbital des Zentralions.

Es soll zuerst der Übergang $d_{xz,\,yz} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ betrachtet werden. In erster Näherung der Kristallfeld-Theorie ergibt die Störungsrechnung für die monoelektronische Näherung, folgende Energiewerte für die *d*-Orbitale des Zentralions *M*

$$\begin{aligned}
\varepsilon(d_{x^2-y^2}) &= +\,1{,}23\cdot 1/4\,(\Delta_1+\Delta_2+\Delta_3+\Delta_4)\\
\varepsilon(d_{z^2}) &= +\,0{,}23\cdot 1/4\,(\Delta_1+\Delta_2+\Delta_3+\Delta_4)\\
\varepsilon(d_{xy}) &= -\,0{,}43\cdot 1/4\,(\Delta_1+\Delta_2+\Delta_3+\Delta_4)\\
\varepsilon(d_{xz}) &= -\,0{,}51\cdot 1/2\,(\Delta_1+\Delta_3)\\
\varepsilon(d_{yz}) &= -\,0{,}51\cdot 1/2\,(\Delta_2+\Delta_4)
\end{aligned}\tag{4}$$

Hier bedeutet $\Delta_i$ den Parameter der spektroskopischen Spaltung des $L_i$-Liganden. Das Pt-Ion hat 8 *d*-Elektronen, so daß das $d_{x^2-y^2}$-Orbital frei ist. Bei den Liganden zwischen $J^-$ und $RNH_2$ (inklusive) der Reihe (1) für die es keine freien niederen $\pi^*$-Orbitale gibt und bei denen die $M - L_i$-Bindungsenergie (Komplexbildungsfähigkeit in Reihe (2)) genügend groß ist, wird die $d_{xz}$- oder $d_{yz}$-Diagonale angegriffen, je nachdem ob die Summe $\Delta_1 + \Delta_3$ oder die Summe $\Delta_2 + \Delta_4$ kleiner ist. Je höher die Orbitalenergie ist desto leichter ist es diesem Elektronen zu entziehen. Dementsprechend kann ein Antiparallelismus zwischen dem *Trans*-Effekt und der Größe des spektroskopischen $\Delta$-Spaltungsfaktors zu erwarten sein. Beim Vergleich der *Trans*-Effektreihe (1) mit der spektrochemischen Reihe (3) wird ersichtlich, daß dieser Antiparallelismus genügend gut eingehalten wird. $H_2O$- und

OH-Liganden weisen einen schwächeren *Trans*-Effekt auf als aus der spektrochemischen Reihe zu schließen wäre. Diese Liganden weisen eine verhältnismäßig geringe Komplexbildungsfähigkeit gegenüber dem zweiwertigen Platin auf; die Tatsache, das der obenerwähnte Antiparallelismus nicht eingehalten wird, läßt uns vermuten, daß die Komplexbildungsfähigkeit dieser Liganden die oberste Grenze darstellt, bei der die Energie der zu spaltenden $M - L$-Bindung, und nicht die Abstoßung $M - Y$ der ausschlggebende Geschwindigkeitsfaktor ist. Das Pyridin hat die $\pi^*$-Orbitale verhältnismäßig niedrig und trotzdem einen dem Ammoniak ähnlichen *Trans*-Effekt. Die Erklärung dafür ist folgende:

Aus sterischen Gründen ist die Ebene des Pyridins zur Ebene der Komplexverbindung senkrecht, weshalb zwischen den $\pi$-Orbitalen des Pyridins und den $d_{xz}$- oder $d_{yz}$-Orbitalen des Zentralions keine Wechselwirkung stattfindet.

Die Reihenfolge des *Trans*-Effekts für die Liganden mit niederen freien $\pi^*$-Orbitalen ist schwieriger zu erklären. Die zum Elektronenübergang auf das $\pi^*$-Orbital benötigte Energie, sowie das Maß in dem dieser Ladungsübergang in der unangegriffenen Komplexverbindung selbst stattfindet, könnte durch die Methode der Molekülorbitalen ermittelt werden. Es wäre vielleicht angebracht, die Methode der Molekülorbitalen als eine Näherung 2. Ordnung an die Kristallfeld-Theorie und nicht unmittelbar an die entarteten $d$-Atomorbitalen anzuwenden, wie z.B. Nakamoto und Mitarbeiter.[8] Es sei $\varepsilon(\pi_A^*)$ die Energie des freien $\pi_A^*$-Orbitals des $A$-Liganden, $\varepsilon(d)$ die Energie im ,,Kristallfeld'' des $d_{xz}$-Orbitals (oder des $d_{yz}$-Orbitals, u. zw. desjenigen das sich auf derselben Diagonale wie $A$ befindet; aus spektroskopischen Angaben-Formeln (4) ermittelt) und $\beta$ das Resonanzenergie-Integral (das auch zum $\Delta$-Spaltungsparameter des $A$-Liganden in $Pt^{II}A_4$ parallel ist). Die dem Übergang eines Elektrons von $d_{xz}$ auf $\pi_A^*$ entsprechende Energie $E$ ist somit ungefähr

$$E = \varepsilon(\pi_A^*) - \varepsilon(d) + \frac{2\beta_2}{\varepsilon(\pi_A^*) - \varepsilon(d)}, \tag{5}$$

und die des von $d_{xz}$ auf $\pi_A^*$ übergegangene Elektronendichte $\lambda$ ungefähr

$$\lambda = \frac{2\beta}{\varepsilon(\pi_A^*) - \varepsilon(d)}. \tag{6}$$

Der *Trans*-Effekt von $A$ wird umso größer sein je kleiner $E$ und je größer $\lambda$ ist. Eine Verringerung der $\varepsilon(\pi_A^*) - \varepsilon(d)$-Differenz erhöht den *Trans*-Effekt, die Steigerung von $\beta$ vergrößert sowohl $E$ als auch $\lambda$.

Die $\pi$-Orbitale der Liganden weisen eine Wechselwirkung nur mit den $d_{xz}$- und $d_{yz}$-Orbitalen des Zentralions auf. M. Bersuker [3, 9] beweist, daß auch die $\sigma$-Bindungen den Elektronenübergang $d_{xz} \rightarrow \pi_A^*$

---

[8] K. Nakamoto, J. Fujita, M. Kobayashi, R. Kida und S. Tsuchida, *J. Chem. Phys.*, **27**, 439 (1957); *Bull. Chem. Soc. Japan*, **31**, 79 (1958).

[9] I. V. Bersuker, *Zhur. strukt. Khim.*, **4**, 461 (1963).

beeinflussen: der Kovalenzgrad der $\sigma$-Bindungen wird dem Elektronenübergang von den Liganden zum Metalle parallel sein und somit den Elektronenübergang $d_{xz} \rightarrow \pi_A^*$ erleichtern. (Parallelismus zwischen dem *Trans*-Effekt des Liganden und seiner Reduktionsfähigkeit.) Dieser Einfluß der $\sigma$-Bindungen kann im Rahmen der von Streitwieser vorgeschlagenen Methode der Molekülorbitale durch die $\omega$-Technik behandelt werden[10]: da $-q_A$ und $q_M$ die dem $A$-Liganden entnommene Elektronendichte darstellt, die dem Zentralion durch die teilweise kovalenten $\sigma$-Bindungen hinzugefügt wird, muß in den Formeln (5) und (6) die $\varepsilon(\pi_A^*) - \varepsilon(d)$-Differenz durch $\varepsilon(\pi_A^*) - \varepsilon(d) - \omega(q_A + q_M)$ ersetzt werden. $\omega$ ist hier konstant. Je größer $q_A + q_M$ ist, umso mehr sinkt $E$, $\lambda$ nimmt zu, so daß der *Trans*-Effekt von $A$ ansteigen muß.

Beim Anstieg der Zentralionladung wird der Elektronenübergang $d_{xz} \rightarrow \pi_A^*$ erschwert, so daß er in der Verringerung der Abstoßung $M - Y$ unwirksamer wird als der Übergang $d_{xz} \rightarrow d_{x^2-y^2}$. Es wäre in diesem Fall zu erwarten, daß der Antiparallelismus des *Trans*-Effekts zur spektrochemischen Reihe sich auch auf die Liganden mit niederen freien $\pi^*$-Orbitalen erstreckt. Dies stimmt mit der Tatsache überein, daß das $NO_2^-$-Ion für die Verbindungen des zweiwertigen Platins einen kleineren *Trans*-Effekt als das $Cl^-$-Ion[11] aufweist, was mit dem Antiparallelismus der Reihenfolge $NO_2^- < Cl^-$ in der spektrochemischen Reihe übereinstimmt.

Die für die Reihenfolge des *Trans*-Effekts vorgeschlagene Erklärung ist qualitativer Art, obwohl sie diese Reihenfolge für gewisse Abschnitte der Reihe (1) erklärt. Zwecks quantitativer theoretischer Behandlung des *Trans*-Effekts und der Substitutionsreaktionen bei Komplexverbindungen, wären kinetische quantitative Angaben angebracht, die auf diese Substitutionsreaktionen der Komplexverbindungen des zweiwertigen Platins Bezug nehmen, quantitative Angaben über die Unbeständigkeit dieser Verbindungen sowie spektroskopische Angaben zur Bestimmung der Parameter der Spektralspaltung und der Ladungsübergangsbanden.

---

[10] A. STREITWIESER, Molecular Orbital Theory of Organic Chemists, Kap. 4 und 5, New York, London, 1961.

[11] G. B. BOKII und S. S. BATANOV, *Zhur. strukt. Khim.*, 4, 80 (1963).

Revue Roumaine de Chimie, 9, 113—119 (1964)

Revue Roumaine de Chimie, 9, 121—126 (1964)

# VERBINDUNGEN DES LANTHANS UND DES CERIUMS MIT PAR

## (4-(2-Pyridylazo)-resorcinol)

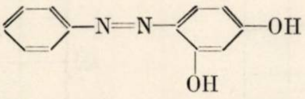
P. SPACU, ELENA ANTONESCU und SILVIA PLOŞTINARU

Forschungsinstitut für Anorganische Chemie der Akademie der RVR,
Splaiul Independenţei, 89, Bukarest

*Eingegangen am 3. Dezember 1963*

Es werden Verbindungen der Seltenen Erden mit PAR (4-(2-Pyridylazo)-resorcinol) untersucht. An Hand der Methoden von Job und Asmus wurde erwiesen, daß sich in der Lösung Verbindungen im Verhältnis 1 : 2 bzw. $[Me(PAR)_2]^-$ bilden. Diese Formel wurde auch durch die chemische Analyse der festen Verbindungen bestätigt, die in sehr konzentrierten Lösungen entstehen.

Die Anwendung der 2-Pyridylazo-Farbstoffe als Komplexindikatoren ist allgemein bekannt. Die Wasserunlöslichkeit des 1-(2-Pyridylazo) 2-naphthols, die meistverwendete Verbindung dieser Reihe, bewirkte, daß in letzter Zeit ein anderer Indikator aus dieser Reihe vorgezogen wurde, und zwar: PAR, 4-(2-Pyridylazo)-resorcinol. [1, 2]



Gleichzeitig untersuchte man spektrophotometrisch die von PAR mit verschiedenen Metallionen gebildeten Komplexverbindungen. [3, 4, 5] In der kolorimetrischen Bestimmung einiger Elemente wie Scandium,[6] Uranium,[7] Niob und Tantal,[8] Indium,[9] Kobalt,[10] Gallium [11] wird PAR besonders verwendet.

---

[1] L. SOMMER und M. HNILIČKOVA, *Naturwiss.*, **45**, 544 (1958).
[2] L. SOMMER und M. HNILIČKOVA, *Z. analyt. Chem.*, **177**, 425 (1960).
[3] L. SOMMER und M. HNILIČKOVA, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **9**, 2189 (1961).
[4] A. CORSINI, *Inorg. Chem.*, **2**, 224 (1963).
[5] A. I. BUSEV und V. G. TIPTSOVA, *Zhur. analit. Khim.*, **15** (**5**), 573 (1960).
[6] A. I. BUSEV und FAU CHANG, *Vestn. Moskow. Univ.*, **6**, 46 (1960).
[7] A. I. BUSEV, *Analyt. Abstr.*, **8**, 4612 (1961).
[8] I. P. ALIMARIN, *Zhur. analit. Khim.*, **18**, 182 (1963).
[9] P. P. KISH, *Zhur. analit. Khim.*, **17**, 1057 (1962).
[10] A. I. BUSEV, *Zhur. analit. Khim.*, **18**, 208 (1963).
[11] L. SOMMER und M. HNILIČKOVA, *Z. analyt. Chem.*, **193**, 171 (1963).

Da die Fachliteratur nur Allgemeines über die Reaktion zwischen PAR und den Lanthaniden[2,3] bringt, versuchten wir die Verbindungen zu präparieren, die zwischen PAR und Cerium einerseits und PAR und Lanthan andererseits entstehen. Um diese Verbindungen in der Lösung sichtbar zu machen, wendeten wir die Methode von I. Ostromyslenski-P. Job,[12, 13] sowie die Methode der Geraden von Asmus [14] an.

## EXPERIMENTELLER TEIL

Um die PAR-Verbindungen mit Cerium und Lanthan nach der Methode von Job in Lösungen zu untersuchen, wurde mit $10^{-4}$ und $2.10^{-4}$ M äquimolekularen Reagenslösungen und Lösungen der Seltenen Erden gearbeitet, wobei ein Spektrophotometer VSU 1 vom Typus Zeiss Jena zur Verwendung kam.

Die Absorptionskurve des Reagens wurde eingezeichnet und festgestellt (Bild 1), daß die Absorption ab $\lambda = 500$ mμ ihre Mindestwerte erreicht. Die Extinktionsveränderung des PAR in Zusammenhang mit dem pH-Wert ist in der Fachliteratur [3] angegeben. Die Reaktion des PAR mit den Lanthaniden wurde bei pH-Werten zwischen 4,5 und 7 verfolgt, wobei der Optimal-pH-Wert und die Optimalarbeitsbedingungen ermittelt wurden. Der pH-Wert 7 wurde durch Puffern der Lösungen mit 20%igem Hexamethylentetramin erzielt; für saure Lösungen wurde Azetat oder Perchlorsäure verwendet. Die Höchstextinktion wurde bei pH=7 gemessen; die Mischung Reagens-ungepuffertes Metallion, deren pH-Wert 5.1 beträgt (Bild 2) ergab die stabilsten Lösungen.

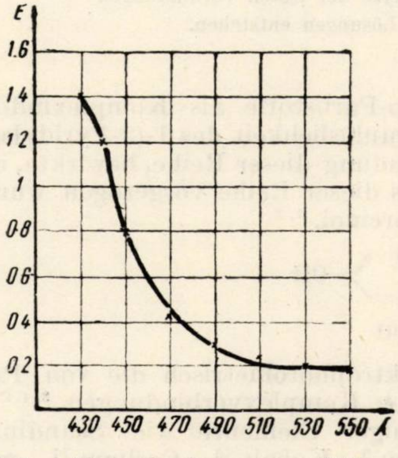


Bild 1. — Absorptionskurve von PAR. $c = 2.10^{-4}$ Mol.

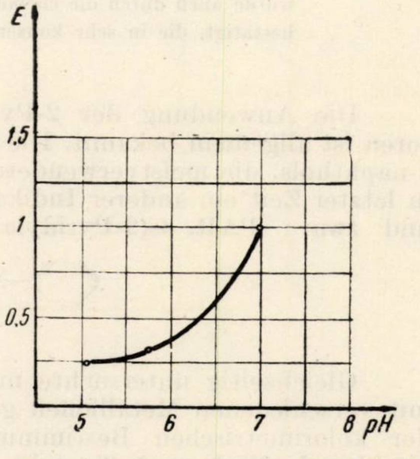


Bild 2. — Absorption von $[Me(PAR)_2]^-$ in Abhängigkeit vom pH-Wert. $c = 2.10^{-4}$ Mol.

---

[11] I. Ostromyslenski, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **44**, 268 (1911).

[13] P. Job, *Ann. Chim.*, **9**, 113 (1928).

[14] E. Asmus, *Z. analyt. Chem.*, **178**, 104 (1960).

Bei diesem pH-Wert wurde die Absorptionkurve des $LaCl_3$ bzw. $CeCl_3$ mit PAR eingetragen (Bild 3), die ein Absorptionsmaximum der Verbindung bei 510 mμ aufweist. Die Extinktionskurve in Abhängigkeit von der Metallkonzentration veranschaulicht, daß die untersuchten Fälle dem Lambert-Beerschen Gesetz folgen (Bild 4).

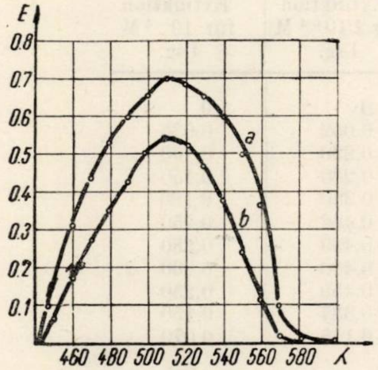


Bild 3. — Absorptionskurve von $a$: $[Ce(PAR)_2]^-$; $b$: $[La(PAR)_2]^-$.

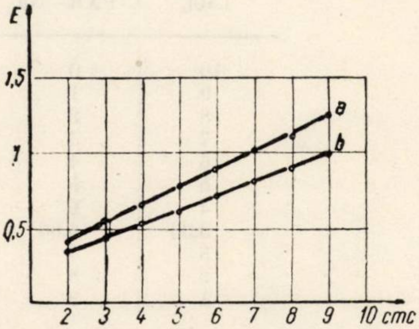


Bild 4. — Das Lambert-Beersche Gesetz $a$: $[Ce(PAR)_2]^-$; $b$: $[La(PAR)_2]^-$.

In äquimolekularen Lösungen bildet sich ab pH = 4 eine rötlichorangenfarbige Verbindung, deren Farbe sich bei erhöhtem pH-Wert intensiviert. Die Bestimmung der Verbindung in der Lösung an Hand der Methode nach Job wurde bei einem pH-Wert von 5,1 durchgeführt. Es wurden mehrere isomolare Serien für zwei Konzentrationen: $10^{-4}$ Mol und $2.10^{-4}$ Mol hergestellt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 und 2 angeführt.

*Tabelle 1*

| ml Lsg. $CeCl_3$ | ml Lsg. PAR—Na | Extinktion für $2.10^{-4}$ M Lsg. | Extinktion für $10^{-4}$ M Lsg. |
|---|---|---|---|
| 10 | 0 | 0 | 0 |
| 9 | 1 | 0,036 | 0,017 |
| 8 | 2 | 0,207 | 0,107 |
| 7 | 3 | 0,310 | 0,150 |
| 6 | 4 | 0,450 | 0,200 |
| 5 | 5 | 0,560 | 0,250 |
| 4 | 6 | 0,640 | 0,330 |
| 3,33 | 6,66 | 0,620 | 0,300 |
| 3 | 7 | 0,590 | 0,250 |
| 2 | 8 | 0,440 | 0,210 |
| 1 | 9 | 0,150 | 0,070 |

In verdünnten Lösungen vermochten wir nicht zu arbeiten, weil die Extinktionswerte nicht abgelesen werden konnten. Bei Konzentrationen, die größer waren als $10^{-3}$ Mol bemerkten wir, daß die Lösung am Kolben haften blieb. Diese Tatsache veranlaßte uns dazu, Versuche mit noch konzentrierteren Lösungen anzustellen. Bei Konzentrationen von $10^{-2}$ Mol fällt ein Niederschlag aus. Aus hochkonzentrierten Lösungen konnten wir die Verbindung in Kristallzustand erhalten. Die Ergebnisse der chemischen Analyse dieser Verbindung führte zu den gleichen Schlußfolgerungen, zu denen wir bei der Untersuchung der betreffenden gelösten Verbindungen gelangten.

Die graphische Darstellung der Angaben aus Tabellen 1 und 2 ergab die Bilder 5 und 6.

*Tabelle 2*

| ml Lsg. $LaCl_3$ | ml Lsg. PAR—Na | Extinktion für $2.10^{-4}$ M Lsg. | Extinktion für $10^{-4}$ M Lsg. |
|---|---|---|---|
| 10 | 0 | 0 | 0 |
| 9 | 1 | 0,052 | 0,036 |
| 8 | 2 | 0,220 | 0,100 |
| 7 | 3 | 0,280 | 0,150 |
| 6 | 4 | 0,380 | 0,180 |
| 5 | 5 | 0,462 | 0,250 |
| 4 | 6 | 0,499 | 0,280 |
| 3,33 | 6,66 | 0,480 | 0,260 |
| 3 | 7 | 0,459 | 0,230 |
| 2 | 8 | 0,387 | 0,150 |
| 1 | 9 | 0,155 | 0,070 |

Da beide Darstellungen gewisse Abweichungen von dem erwarteten Maximum aufweisen, bzw. bei $x = 0{,}67$ für Verbindungen im Verhältnis 1 :2, wendeten wir an diese Systeme die Methode der Geraden nach Asmus an. Bei nichtäquimolekularen Lösungen und großem Reagensüberschuß, stellten wir auf den graphischen Darstellungen fest, daß nur diejenigen Punkte die dem Werte $n = 2$ ($n$ = Ligandenanzahl) entsprechen, den Anforderungen der Methode gerecht werden, bzw. sich auf eine Gerade einschreiben lassen (Bild 7).

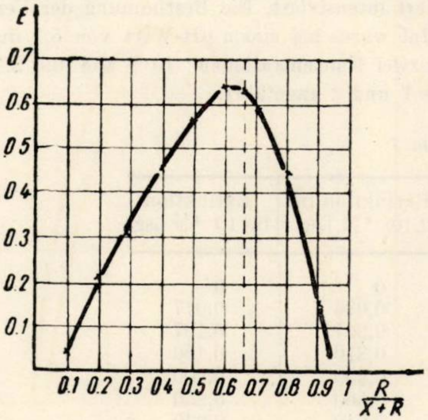


Bild 5. — Die Methode nach Job $[Ce(PAR)_2]^-$.

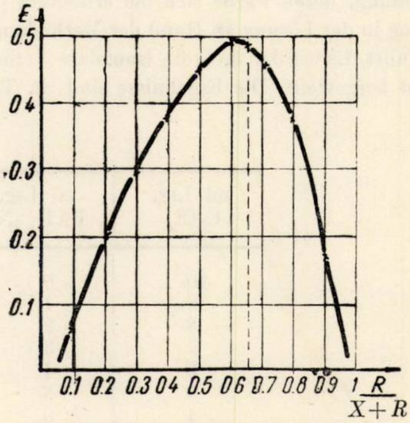


Bild 6. — Die Methode nach Job $[La(PAR)_2]^-$.

Die Abweichung nach links, auf der nach Job eingezeichneten Kurve wurde von Asmus erklärt und zwar durch kritische Studien über die Anwendungsgrenzen der Methode der stetigen Veränderungen von Job. [15–17] In Lösungen, die mit Perchlorsäure schwach angesäuert

---

[15] E. Asmus, *Z. analyt. Chem.*, **183**, 321 (1961).

[16] E. Asmus, *Z. analyt. Chem.*, **183**, 401 (1961).

[17] E. Asmus, *Z. analyt. Chem.*, **190**, 390 (1962).

sind, und zwar in Konzentrationen von $c/10$ und $c/5$ ($c$ = Konzentration des PAR, bzw. des Metallions) war die Abweichung der Kurve schwach nach rechts. Bei größerer Perchlorsäurekonzentration nimmt die Abweichung zu. Erwartungsgemäß sinkt der Extinktionswert. Die Ergebnisse sind in Bild 8 veranschaulicht. Der Schnittpunkt der beiden Kurven stimmt mit dem Werte $x = 0{,}67$ überein, der vom Verhältnis 1 : 2 beantragt wird. In gleicher Weise werden auch die Ergebnisse der Methode der stetigen Veränderungen in Asmusens Arbeiten gedeutet. Die Formel der Verbindung ist also $[MeR_2]^-$ wo R = PAR und Me = Ce, La bedeuten.

Die Säurebestimmung der beiden Verbindungen in alkoholischen Lösungen — in Äthyl- und Methylalkohol — zeigten einen sauren Charakter an, der bei der Ce-Verbindung betonter ist und ihre Formulierung als Säuren rechtfertigt.

Weiter oben erwähnten wir, daß in konzentrierten Lösungen, die Ce- und La-Verbindungen als rote Kristalle ausfallen und zwar hellere Kristalle für Ce und dunklere Kristalle für La.

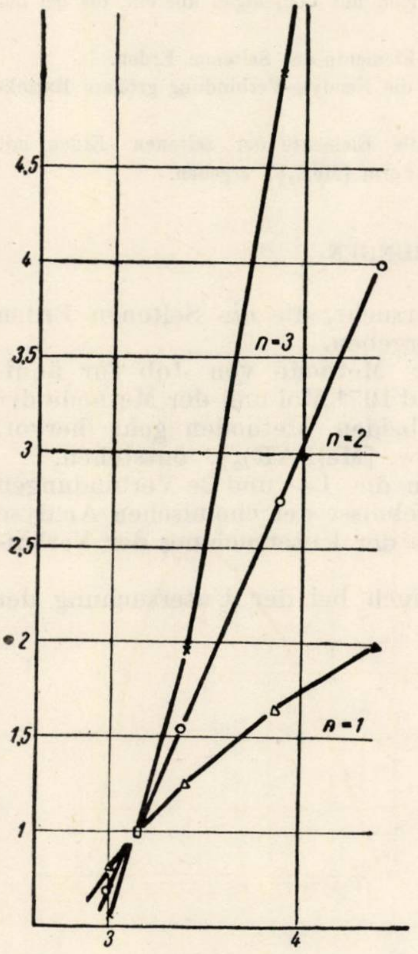


Bild 7. — Methode der Geraden $[Ce(PAR)_2]^-$.

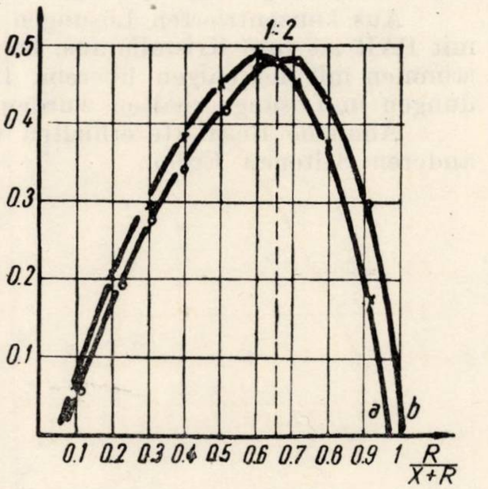


Bild 8. — $[La(PAR)_2]^-$. La $Cl_3$, PAR, $c = 2.10^{-4}$ Mol + $HClO_4$ $c/10$.

## CHEMISCHE ANALYSE

Cerium-Verbindung $[Ce\,(C_{11}H_7N_3O_2)_2]\ H.7H_2O$

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| *gef.* : | Ce 20,33 ; | C 37,88 ; | H 4,51 ; | N 11,65% |
| | Ce 19,94 ; | C 38,06 ; | H 4,09 ; | N 11,65% |
| *ber.* : | Ce 20,20 ; | C 38,04 ; | H 4,32 ; | N 12,10% |

Lanthan-Verbindung $[La(C_{11}H_7N_3O_2)_2]\,H.7H_2O$

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| *gef.* : | La 20,13 ; | C 38,01 ; | H 3,95 ; | N 11,57% |
| | La 19,82 ; | C 38,35 ; | H 4,05 ; | N 11,75% |
| *ber.* : | La 20,03 ; | C 38,10 ; | H 4,36 ; | N 12,20% |

Die Ergebnisse der chemischen Analyse stimmen mit denjenigen überein, die bei der Untersuchung der Lösungen erhalten wurden.

Ähnliche Resultate ergaben auch die anderen Elemente der Seltenen Erden.

Unter den gleichen Arbeitsbedingungen weist die Neodym-Verbindung größere Extinktionsweite auf.

Schlußfolgernd kann gesagt werden, daß die Elemente der Seltenen Erden mit 4-(2-Pyridylazo)-resorcinol (PAR) Verbindungen der Form $[MeR_2]^-$ ergeben.

## SCHLUSSFOLGERUNGEN

Es werden die Verbindungen untersucht, die die Seltenen Erden mit PAR [4-(2-Pyridylazo)-resorcinol] ergeben.

Die Lösung wurde an Hand der Methode von Job für äquimolekulare Lösungen von $2.10^{-4}$ Mol und $10^{-4}$ Mol und der Methode der Geraden von Asmus untersucht. Aus beiden Methoden geht hervor, daß Verbindungen im Verhältnis 1 : 2 bzw. $[Me(PAR)_2]^-$ entstehen.

Aus konzentrierten Lösungen fallen die La- und Ce-Verbindungen mit PAR als rote Kristalle aus. Die Ergebnisse der chemischen Analyse stimmen mit denjenigen überein, die bei der Untersuchung der Verbindungen in Lösung erhalten wurden.

Ähnliche Resultate erhielten wir auch bei der Untersuchung der anderen Seltenen Erden.

Revue Roumaine de Chimie, 9, 127—130 (1964)

# ÉTUDE DES COMBINAISONS COMPLEXES AUX DÉRIVÉS DIPHÉNYLIQUES. XI. LA DÉTERMINATION DES SOLUBILITÉS DE QUELQUES COMBINAISONS COMPLEXES FORMÉES PAR LE CUIVRE AVEC DES DÉRIVÉS DIAMINODIPHÉNYLIQUES AU MOYEN DES ISOTOPES RADIO-ACTIFS $^{64}$Cu OU $^{127}$I

CONST. GH. MACAROVICI et RODICA MICU-SEMENIUC

Université de Cluj, Laboratoire de Chimie générale

*Reçu à la rédaction le 18 novembre 1963*

On a déterminé, à l'aide des isotopes radio-actifs, les solubilités d'une série de thiocyanates ou de l'iodure de cuivre avec des dérivés diaminodiphényliques (benzidine, tolidine, *o*, *o'*-, *m*, *m'*-diaminodiphénile et 2,7-diaminofluorène).

Certaines de ces combinaisons sont utilisées pour la détermination microgravimétrique des ions de cuivre ; d'autres peuvent être employées comme des réactions qualitatives pour le même ion. Les combinaisons complexes qui relient deux molécules de benzidine ou tolidine sont moins solubles que les substances correspondantes qui ont additionné une base seulement.

Ayant utilisé comme réactifs de précipitation la benzidine et la tolidine, G. Spacu [1] a communiqué quelques réactions très sensibles permettant de reconnaître les ions de cuivre dans des solutions aqueuses neutres. Quelques-unes de ces réactions étant pratiquement quantitatives, ont été utilisées par G. Spacu et Const. Gh. Macarovici [2] pour le dosage semi-micro- et microgravimétrique des ions de cuivre, par précipitation sous forme de $[Cu(SCN)_2 \cdot Bzd]$ ou de $[Cu(SCN)_2 \cdot Tlid]$ et calcination sur CuO.

Etant donné que la littérature de spécialité a publié quelques discussions [3,4,5,6] relatives à la composition de ces combinaisons complexes, nous avons confirmé, dans un travail précédent [7] leur composition initialement donnée, en étendant l'étude sur quelques thiocyanates métalliques avec la benzidine, le *m,m'*- et *o,o'*-diaminodiphényle, par synthèse et analyse thermogravimétrique.

---

[1] G. Spacu, *Bul. Soc. Sc.*, Cluj, **3**, 16 (1926).

[2] G. Spacu et C. Gh. Macarovici, *Z. analyt. Chem.*, **102**, 350 (1935).

[3] I. Marin et C. Duval, *Analyt. Chim. Acta*, **6**, 47 (1952).

[4] C. Duval, Inorganic thermogravimetric Analysis. Amsterdam, Elsevier Publ. Comp., 1953, **1**, 268.

[5] F. B. Marti et C.B. Goyanes, *Annales real Soc. españ. Fis.-Quim.*, Ser. B, **50**, 285 (1954).

[6] C. Duval, Traité de microanalyse minérale. T. III, Presse Scient. Internat., Paris, 1956, p. 119.

Les substances $[Cu(SCN)_2 \cdot Bzd]$ et $[Cu(SCN)_2 \cdot Tlid]$ étant utilisées pour la détermination microgravimétrique [2] des ions de cuivre, nous avons estimé nécessaire de déterminer leur solubilité ainsi que, pour comparaison, la solubilité d'autres thiocyanates ou de l'iodure de cuivre avec la benzidine ou le *o,o'*-, *m,m'*-diaminodiphényle et avec le diaminofluorène. C'est ce dont nous nous occupons dans la présente note.

Pour la détermination des solubilités des combinaisons mentionnées nous avons utilisé les isotopes radio-actifs $^{64}Cu$ ou $^{131}I$. Cette méthode est beaucoup plus précise et plus rapide que les méthodes ordinaires de détermination de la solubilité des substances.

Elle a été décrite dans l'ouvrage de V. I. Spitsine et coll. [8] et utilisée par R. Ripan et G. Marcu [9] pour la détermination des produits de solubilité des halogénures et du thiocyanate de zinc avec de la pyridine.

## MODE OPÉRATOIRE

On synthétisait les substances respectives en utilisant des atomes marqués, à savoir $^{64}Cu$ pour les substances 1—7 du tableau 1 et $^{131}I$ pour les substances 8 et 9. Les synthèses étaient effectuées sur deux prises parallèles identiques. Le précipité obtenu de l'une des prises était pesé et servait d'étalon. Le précipité de la seconde prise, filtré et lavé, était introduit dans un récipient contenant de l'eau et agité pendant 12 heures pour obtenir une solution saturée. Le volume d'eau utilisé est indiqué au tableau 1, colonne « n⁰ ml. sol. sat. », en regard de chaque prise.

Les solutions saturées étaient filtrées quantitativement. C'est dans ces solutions qu'on reprécipite sous la même forme, après avoir ajouté d'abord, comme support, une solution de cuivre stable, en quantité égale à celle ajoutée à la prise étalon respective. On obtient ainsi des précipités qui ont pratiquement le même poids et la même épaisseur, correspondant aux prises étalon.

On mesure l'activité de l'étalon et de la prise, et du rapport des activités et des poids respectifs on calcule la solubilité spécifique et molaire, en utilisant les relations connues :

$$\frac{I_e}{G_e} = \frac{I_p}{X} \quad \text{et} \quad S = \frac{X}{n} = \frac{G_e . I_p}{I_e . n},$$

où $I_e$ désigne l'activité de l'étalon en imp/min ;
$G_e$ — le poids de l'étalon en grammes ;
$I_p$ — l'activité de la prise en imp/min ;
$X$ — la quantité en $g$ de la substance étudiée, qui se dissout dans un nombre $n$ de ml ;
$S$ — la quantité de substance dissoute dans la solution saturée, en g/ml.

---

[7] CONST. GH. MACAROVICI et RODICA MICU-SEMENIUC, sous presse.

[8] V. I. SPITSINE et collab., Metode de lucru cu indicatori radioactivi. Ed. Tehn., Bucarest, 1957, p. 243 (traduit du russe).

[9] R. RIPAN et GH. MARCU, *Studii și Cercetări Ști. Chim.* (*Fil. Iași*), **1**, 27 (1957).

La solubilité des substances étant très réduite, on a considéré le poids de la solution en grammes numériquement égal au volume de la solution avec laquelle on travaille, c'est-à-dire $n$ ml = $n$ g.

Toutes les données expérimentales et les valeurs calculées sont reportées sur le tableau 1

*Tableau 1*

| Nº | Substance | $G_e$ | Nº ml. sol. sat. | $I_e$ imp/ min. moyenne | Prise 1 | Prise 2 | Solubilité mg/l | | | Solubilité mol/l |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | $I$ imp/ min moyenne | $I$ imp/ min moyenne | 1 | 2 | moyenne | |
| 1 | Cu (SCN)$_2$.Bzd | 0,2174 | 100 | 11188 | 18 | 16 | 3,5 | 3,1 | 3,2 | 8,8.10$^{-6}$ |
| | | 0,5411 | 200 | 13419 | 15 | 16 | 3,0 | 3,2 | | |
| 2 | Cu (SCN)$_2$.2 Bzd | 0,3916 | 100 | 10452 | 4 | 6 | 1,5 | 2,3 | 1,8 | 3,4.10$^{-6}$ |
| 3 | Cu (SCN)$_2$.2 *o,o*-diaminodiphényle | 0,2476 | 60 | 76632 | 5871 | — | 320 | — | 330 | 6,0.10$^{-4}$ |
| | | 0,3015 | 60 | 2563 | 175 | — | 340 | — | | |
| 4 | Cu (SCN)$_2$.*m,m*-diaminodiphényle | 0,1042 | 20 | 5371 | 123 | 131 | 120 | 130 | 120 | 3,4.10$^{-4}$ |
| 5 | Cu (SCN)$_2$.2,7-diaminofluorène | 0,0754 | 20 | 4251 | 376 | 232 | 330 | 210 | 260 | 7,1.10$^{-4}$ |
| 6 | Cu (SCN)$_2$.Tlid | 0,1039 | 20 | 5022 | 282 | 248 | 290 | 260 | 270 | 7,0.10$^{-4}$ |
| 7 | Cu (SCN)$_2$.2Tlid | 0,1896 | 60 | 22710 | 594 | 689 | 750 | 960 | 860 | 1,1.10$^{-4}$ |
| 8 | CuI$_2$.Bzd | 0,1755 | 70 | 4862 | 434 | — | 220 | — | 230 | 4,5.10$^{-4}$ |
| | | 0,0860 | 40 | 252 | 28 | 25 | 240 | 210 | | |
| 9 | CuI$_2$.2Bzd | 0,1279 | 40 | 217 | 8 | 9 | 120 | 130 | 130 | 1,8.10$^{-4}$ |

La synthèse des substances 1, 2, 3, 4, 6 et 8 (tableau 1) a été effectuée d'après la littérature connue[1, 2, 7] et celle des substances 5,7,9 (tableau 1), qui sont des substances nouvelles, d'après le mode de synthèse décrit ci-après. Au cas de l'emploi du $^{64}$Cu on a pris des précautions afin de travailler d'une manière rapide.

Comparant les solubilités molaires des substances indiquées au tableau 1, on constate que ce sont les combinaisons [Cu(SCN)$_2$ . Bzd] et [Cu(SCN)$_2$ . 2Bzd] qui ont la solubilité la plus petite, de l'ordre de grandeur 10$^{-6}$ mol/l, ce qui justifie leur emploi comme méthode de détermination microgravimétrique du cuivre[2]. La solubilité des autres substances est de l'ordre de grandeur 10$^{-4}$ mol/l.

Il est à remarquer que les substances qui ont deux molécules de benzidine ou de tolidine liées sont moins solubles que les substances correspondantes qui n'additionnent qu'une seule base. Par exemple, [Cu(SCN)$_2$ . Bzd] se dissout 8,826 . $10^{-6}$ mol/l et [Cu(SCN)$_2$ . 2Bzd] se dissout 3,433 . $10^{-6}$ mol/l. De même, les substances 6 et 8 par rapport aux substances 7 et 9 (tableau 1).

Si, par exemple, pour la substance [Cu(SCN)$_2$ . 2Bzd] la dissociation avait lieu de la façon suivante :

$$[Cu(SCN)_2 . 2Bzd] \rightleftharpoons [CuBzd_2]^{2+} + 2\ SCN^-,$$

alors le produit de solubilité pour cette substance serait 1,618.$10^{-16}$. Mais les produits de solubilité n'ont pas été calculés parce que nous considérons qu'à la petite concentration des solutions saturées obtenues, les substances respectives se décomposent en leurs composants : le sel de cuivre et la base libre.

La synthèse des substances nouvelles (5, 7, 9) s'est déroulee de la façon suivante :

5. **Cu(SCN)$_2$ . (2,7-diaminofluorène) :** On additionne à une solution aqueuse contenant 0,1 g de cuivre dans 200 ml d'eau 25 ml de solution 1% $NH_4SCN$ et, sous agitation continue, 60 ml de solution alcoolique 0,5% de 2,7-diaminofluorène. Il se forme tout de suite un précipité bleu que l'on filtre sous trompe et que l'on sèche au vide.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Analyse : | *Calculé* : | Cu 16,99% ; | SCN⁻ 30,89% |
| | *Trouvé* : | Cu 16,66% ; | SCN⁻ 30,36% |

Le précipité est stable à l'air, pratiquement insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool avec décomposition.

7. **Cu(SCN)$_2$ . 2Tld :** A 100 ml de solution aqueuse qui contient 0,05 g de cuivre on ajoute successivement et sous agitation 13 ml de solution 1% de $NH_4SCN$ et 15 ml de solution alcoolique 2% de tolidine. Il résulte un précipité bleu intense que l'on filtre sous trompe et que l'on sèche à l'air. Le précipité est stable à l'air et pratiquement insoluble dans l'eau et l'alcool.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Analyse : | *Calculé* : | Cu 10,52% ; | SCN⁻ 19,24% |
| | *Trouvé* : | Cu 10,40% ; | SCN⁻ 19,48% |

9. **CuI$_2$ . 2Bzd :** On additionne à une solution aqueuse de 200 ml d'eau contenant 0,1 g de cuivre 35 ml de solution aqueuse 2% KI et, sous agitation, 30 ml de solution alcoolique 2% de benzidine. On filtre sous trompe le précipité de couleur bleu-marine et on sèche à l'air. Il est stable dans l'atmosphère et pratiquement insoluble dans l'eau et dans l'alcool.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Analyse : | *Calculé* : | Cu 9,26% ; | N 8,45% |
| | *Trouvé* : | Cu 9,24% ; | N 8,53% |

Revue Roumaine de Chimie, 9, 131—135 (1964)

# CONTRIBUTIONS REGARDING THE INFLUENCE OF THE ACID CONCENTRATION ON THE CHROMATOGRAPHIC BEHAVIOUR OF INORGANIC IONS

TATIANA ONCESCU and DOINA ZUGRĂVESCU

**Laboratory of Physical Chemistry, University of Bucharest**

*Received October 10, 1963*

**The acid absorption along the chromatographic paper was studied by titrating with NaOH; the paper strips irrigated with eluants: the concentration of the HCl used varied from 1 *n* to 12 *n*. This absorption was noticed to have an even path up to a concentration of 5 *n*, above its behaviour changes.**

In a previous paper[1] the $R_F$ values of a large number of elements in the form of chlorides, were determined by an ascending method, using a mixture of isopropanol-HCl (1 : 1). The concentration of the hydrochloric acid was systematically varied from 1 *n* to 12 *n*, with the purpose of finding the best conditions in order to separate the elements that were being studied.The table of these $R_F$ values, brought out that a certain number of the studied ions show a rise of the $R_F$ values when the HCl concentration grows. We explained this behaviour by the chlorocomplex combinations formed in these hydrochloric media. This supposition was confirmed by determining the solubility of some of the used substances. On the other hand, other ions show a rise of the $R_F$ values only up to a concentration of ~5 *n* in HCl, and then they decrease. R. Guedes de Carvalho[2] obtained similar results, but he used *n*-butanol instead of isopropanol.

The purpose of this paper is to try and find an explanation to this behaviour.

At first we carried out a series of measurments of viscosities and surface tensions of the eluants we used, but we obtained a continuous variation as we concentrated the acid. We did not notice any change for the case when the eluant had a concentration above 5 *n* in HCl, which might have explained the above behaviour.

---

[1] T. ONCESCU and S. ZWIEBEL, *Zhur. analit. Khim.*, 4, 409 (1960).
[2] R. A. GUEDES de CARVALHO, *Analyt. Chim. Acta*, **16**, 555 (1957).

This led us to search for the explanation of the way the acid in the eluant is absorbed along the paper. Liesegang [3] studying capillarity finds that the acid in the eluant ($n$ butanol — HCl 5%) does not rise to the upper part of the paper. This undoubtedly, must change the $R_F$ values. With this indication we proposed to see whether the eluants we used behave or not like this in order to draw a conclusion with regard to our problem.

## EXPERIMENTAL PART

As we did in the previous paper, we used the paper Whatman No. 1 cut into strips of 11.5/26 cm on which we ruled parallel lines two centimeters apart. The strips thus ruled were dipped half a centimeter into the eluant, where they were left for irrigation at a temperature of 24°C until the eluant front reached 24 cm from the start line. Then the strips were put into the drying equipment and kept for 30 minutes at 60°C. The dry papers were then cut into strips of 11.5/2 cm along the ruled pencil marks, each strip being introduced into a beaker containing 10 cm$^3$ distilled water in order to extract the eluant from them; then they were titrated with NaOH 0.01 $n$ in the presence of a mixture of indicators. Carrying out titrations on these portions of paper strips, beginning from the lower part towards the upper, we obtained the following results, shown in tables 1 and 2.

*Table 1*

| No. of paper strip | Height of strip $h$ (cm) | HCl 1.5 $n$ | | | HCl 3$n$ | | | HCl 4$n$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $v_i$ cm$^3$ NaOH | $v_i/v_6$ | $\sigma$ | $v_i$ cm$^3$ NaOH | $v_i/v_6$ | $\sigma$ | $v_i$ cm$^3$ NaOH | $v_i/v_6$ | $\sigma$ |
| 1 | 2 | 3.67 | 1.110 | 0.08 | 3.87 | 1.170 | 0.08 | 3.47 | 1.08 | 0.06 |
| 2 | 4 | 3.58 | 1.040 | 0.06 | 3.76 | 1.140 | 0.07 | 3.49 | 1.09 | 0.05 |
| 3 | 6 | 3.42 | 0.991 | 0.03 | 3.54 | 1.050 | 0.06 | 3.37 | 1.05 | 0.03 |
| 4 | 8 | 3.30 | 0.955 | 0.03 | 3.21 | 1.040 | 0.06 | 3.21 | 1.00 | 0.04 |
| 5 | 10 | 3.35 | 0.970 | 0.03 | 3.33 | 1.010 | 0.02 | 3.20 | 0.996 | 0.02 |
| 6 | 12 | 3.45 | 1.000 | | 3.29 | 1.000 | | 3.21 | 1.000 | |
| 7 | 14 | 3.33 | 0.962 | 0.03 | 3.24 | 0.985 | 0.04 | 3.13 | 0.975 | 0.02 |
| 8 | 16 | 3.13 | 0.950 | 0.05 | 3.17 | 0.963 | 0.04 | 3.03 | 0.945 | 0.03 |
| 9 | 18 | 3.08 | 0.900 | 0.02 | 3,01 | 0.929 | 0.04 | 2.98 | 0.920 | 0.02 |
| 10 | 20 | 2.97 | 0.863 | 0.04 | 2.82 | 0.855 | 0.01 | 2.85 | 0.889 | 0.01 |
| 11 | 22 | 2.75 | 0.814 | 0.03 | 2.80 | 0.854 | 0.02 | 2.67 | 0.832 | 0.01 |
| 12 | 24 | 2.69 | 0.805 | 0.03 | 2.75 | 0.834 | 0.03 | 2.58 | 0.810 | 0.01 |

When the eluant used was prepared with HCl with a concentration from 1 $n$ — 5 $n$, the acidity at first decreases, then keeps constant, after which the quantity of acid continues to decrease along the paper.

On the other hand when we used eluants with HCl with a concentration above 5 $n$, we noticed that the acidity decreases as it goes up the paper, then follows the constant step, after which however it increases continuously up to the top of the paper (table 2).

---

[3] A. GRÜNE, *Chimia* (*Switz.*), **7**, 173 (1957).

*Table 2*

| No. of paper strip | Height of strip $h$(cm) | HCl 5 $n$ | | | HCl 8 $n$ | | | HCl 12 $n$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $v_i$ cm³ NaOH | $v_i/v_6$ | $\sigma$ | $v_i$ cm³ NaOH | $v_i/v_6$ | $\sigma$ | $v_i$ cm³ NaOH | $v_i/v_6$ | $\sigma$ |
| 1 | 2 | 2.87 | 1.06 | 0.04 | 2.62 | 1.09 | 0.04 | 2.33 | 1.07 | 1.01 |
| 2 | 4 | 2.80 | 1.03 | 0.05 | 2.56 | 1.06 | 0.03 | 2.22 | 1.02 | 0.00 |
| 3 | 6 | 2.76 | 1.02 | 0.04 | 2.48 | 1.03 | 0.03 | 2.12 | 0.980 | 0.01 |
| 4 | 8 | 2.78 | 1.02 | 0.03 | 2.48 | 1.03 | 0.03 | 1.92 | 0.880 | 0.02 |
| 5 | 10 | 2.77 | 1.02 | 0.02 | 2.42 | 1.01 | 0.03 | 2.18 | 1.000 | 0.02 |
| 6 | 12 | 2.70 | 1.00 | | 2.40 | 1.00 | | 2.16 | 1.000 | |
| 7 | 14 | 2.46 | 0.910 | 0.04 | 2.38 | 0.991 | 0.03 | 2.11 | 0.976 | 0.02 |
| 8 | 16 | 2.24 | 0.890 | 0.06 | 2.35 | 0.979 | 0.03 | 2.20 | 1.02 | 0.03 |
| 9 | 18 | 2.44 | 0.904 | 0.03 | 2.32 | 0.966 | 0.03 | 2.29 | 1.06 | 0.02 |
| 10 | 20 | 2.50 | 0.925 | 0.02 | 2.39 | 0.992 | 0.03 | 2.47 | 1.14 | 0.03 |
| 11 | 22 | 2.55 | 0.941 | 0.02 | 2.45 | 1.02 | 0.03 | 2.56 | 1.18 | 0.03 |
| 12 | 24 | 2.72 | 1.000 | 0.02 | 2.57 | 1.07 | 0.03 | 2.69 | 1.24 | 0.01 |

This behaviour is evident when the variation of the ratio $v_i/v_6$ versus the height of the paper is graphically represented as in figure 1 and figure 2.

It must be mentioned that in the case of the most diluted eluant we used, with HCl 1.5 $n$, which corresponds to a concentration of about 5% (i.e. like the one used by Liesegang) we did not find a zone free of acid at the upper end of the strip of paper.

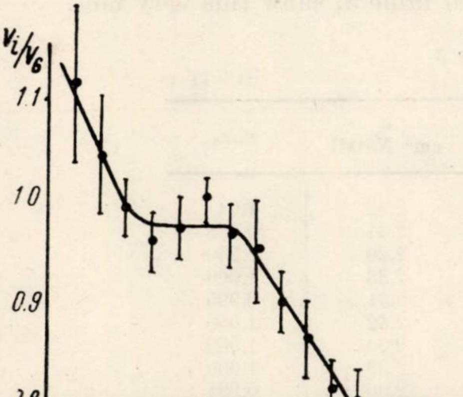


Fig. 1. — Ratio of $v_i/v_6$ versus the height of the paper for the case HCl 1.5 $n$.

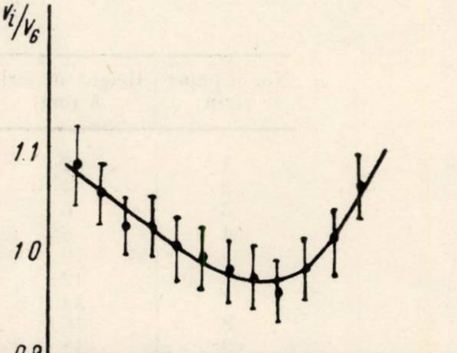


Fig. 2. — Ratio of $v_i/v_6$ versus the height of the paper for the case HCl 8 $n$.

The number of experiments was large enough, about ten for each acid concentration, and the results obtained were reproducible. As shown in the figures, the standard deviations for each point were indicated; they were calculated in the last column of the above tables and do not exceed a few hundredths consequently a satisfactory precision for chromatographic technique.

Liesegang had established, by weighing the portions of paper, how the water is retained by the cellulose in the paper : the percentages of the absorbed water decrease from the lower end of the paper upwards and show along this interval a zone of constant adsorption. Undoubtedly if the paper adsorbs the water in the eluant, the watery acids are also adsorbed, having the same behaviour with regard to their distribution along the strips of paper.

In these conditions it may be understood why in our case too the results obtained on titrating (when the eluant contained HCl from 1*n* — 5 *n*) showed the same behaviour.

With regard to the interval of 5 *n* — 12 *n* concentration, the HCl adsorption no longer proves this behaviour, i.e. after the zone of constant adsorption, there follows a rise in acidity towards the upper part of the paper.

Indeed, the fact that both the eluant and the vapour atmosphere in which the paper is suspended during irrigation have a high concentration in HCl but low in $H_2O$, might explain this behaviour. This because on carrying out the same titrations for such an eluant (with HCl 11 *n*) but after a previous saturation of the paper in $H_2O$ vapours for 24 hours, the results obtained are quite different; in this case the same behaviour is obtained as for the series of eluants with a HCl concentration ranging between 1 *n* and 5 *n*. The data given in table 3, show this very fact.

*Table 3*

HCl 11 *n*

| No. of paper strip | Height of strip $h$ (cm) | $v_i$ cm³ NaOH | $v_i/v_6$ |
|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 2.42 | 1.04 |
| 2 | 4 | 2.31 | 0.995 |
| 3 | 6 | 2.20 | 0.950 |
| 4 | 8 | 2.33 | 1.000 |
| 5 | 10 | 2.31 | 0.995 |
| 6 | 12 | 2.32 | 1.000 |
| 7 | 14 | 2.34 | 1.000 |
| 8 | 16 | 2.33 | 1.000 |
| 9 | 18 | 2.30 | 0.991 |
| 10 | 20 | 2.25 | 0.970 |
| 11 | 22 | 2.17 | 0.935 |
| 12 | 24 | 2.10 | 0.905 |

By calculating the quantity of $H_2O$ and HCl in grams per 100 cm³ of eluant, we draw up table 4. The ratio between the quantity of $H_2O$ and HCl in the respective eluant can be found in the last column.

The idea that the ratio between the quantity of water and acid in the eluant must influence the $R_F$ values, has already been pointed out by

Almassy and Deszö[4] and taken up again and developed by G. de Carvalho.[5] From table 4 it may be seen that in our conditions of work, the water concentration varies very little, about 1.3 times, while the acid concentration varies about 8.2 times. This case does not exactly coincide with any case of the eluant series prepared by G. de Carvalho[5]; its closest resemblance may by found in the eluant with a composition of 40 g $H_2O$–HCl (varying from 6.4 g to 24.9 g). Along this range one obtains $C_{H_2O}/C_{HCl}$ ratios from 1.6–6.2. Unfortunately, the above author fails to show just the $R_F$ values obtained for the eluant 40 g $H_2O$–6.4 g HCl, thus we cannot compare them with the data we obtained. F. C. Martin[6] is also interested in the problem of acid distribution on paper in ascending chromatography and uses the same technique of titrating the paper strips with NaOH. It must be pointed out, however, that the mixture used by the author was butanol–$H_2O$–HCl which, because of the weak miscibility of butanol–$H_2O$, maintains much fewer mol fractions in alcohol, than in our case; we used isopropanol which is miscible in any proportion with water.

*Table 4*

| HCl<br>$n$ | $C_{H_2O}$<br>g | $C_{HCl}$<br>g | $C_{H_2O}/C_{HCl}$ |
|---|---|---|---|
| 1.5 | 48.5 | 2.7 | 18.0 |
| 3 | 47 | 5.5 | 8.5 |
| 4 | 46 | 7.4 | 6.2 |
| 5 | 45 | 9.1 | 4.9 |
| 8 | 42 | 14.6 | 2.8 |
| 12 | 38 | 22.0 | 1.7 |

Furthermore, the author prepares his series of solvents by stirring equal volumes of butanol and aqueous acid, whose concentration varies from 0.1 $n$ to 2 $n$, the latter being the weakest in the series we used (1.5 $n$–12 $n$).

Therefore not even this time can the experimental results be compared to ours.

What remains however unexplained is why this change begins only from a concentration of 5 $n$ in HCl upwards. In connection with this we thought that it might be interesting to investigate whether the ternary mixture we used, HCl–$H_2O$–isopropanol, actually forms an azeotrope for this very concentration.

In the available literature we found no indication regarding this mixture and though the ternary mixtures are relatively scarce; the fact that both HCl–$H_2O$ and $H_2O$/isopropanol form a binary azeotrope, increases the probability of the existence of such a ternary azeotrope.[7]

Future research work is to confirm or not the validity of this hypothesis.

[4] G. Almássy and I. Deszö, *Magyar Kém. Folyóirat*, **62**, 60 (1956).

[5] A. Guedes de Carvalho, *J. Chromatog.*, **5**, 353 (1960).

[6] F. C. Martin, *J. Chromatog.*, **10**, 347 (1963).

[7] Th. H. Durrans, Solvents, Chapman and Hall LTD, London, 1957, p. 42.

Revue Roumaine de Chimie, **9**, 137—145 (1964)

# PYRYLIUM SALTS OBTAINED BY DIACYLATION OF OLEFINS. PART XIV.* ACETYLATION OF α, β-UNSATURATED KETONES, β-HYDROXYKETONES AND β-CHLOROKETONES DERIVED FROM 2-METHYLBUTENES

D. FĂRCAŞIU, M. FĂRCAŞIU and A. T. BALABAN

Institute of Organic Chemistry and Institute for Atomic Physics of the Academy of the R.P.R., P.O. Box 35, Bucharest

*Received December 24, 1963*

In order to obtain further data on the formation of 4-ethyl-2,6-dimethylpyrylium and 2, 3, 4, 6-tetramethylpyrylium in various ratios according to the catalyst employed in the diacetylation of 2-methyl-2-butene, the acetylation of several possible intermediates was studied with acetyl chloride or acetic anhydride in the presence of perchloric acid, aluminium chloride or zinc chloride: 4-methyl-4-hydroxy-2-hexanone (VIb), 3, 4-dimethyl-4-hydroxy-2-pentanone (VIIb), 3,4-dimethyl-4-chloro-2-pentanone (VIIa), 4-methyl-3-hexen-2-one (V) and 3,4-dimethyl-3-penten-2-one (VIII). The results show that among these catalysts perchloric acid gives the smallest amount of ethyldimethylpyrylium salt, and that hydroxyketones behave anomalously in the presence of zinc or aluminium chloride.

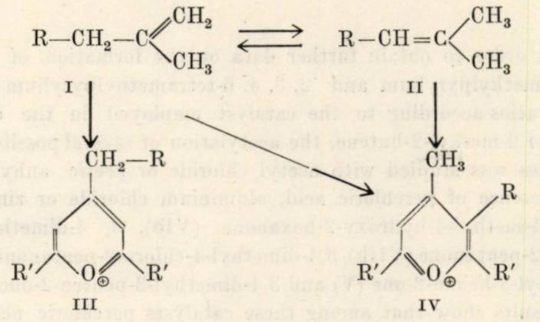
In previous papers [1] it was reported that 2-methyl-2-butene or its precursors (tertiary pentanol, *t*-pentyl chloride) which generate it in the reaction mixture, form on diacetylation a mixture of two pyrylium salts (4-ethyl-2,6-dimethylpyrylium, IIIa, and 2,3,4,6-tetramethylpyrylium, IVa) in different ratios according to the nature of the catalyst and of the acetylating agent. By studying the composition of the reaction mixture (either by isolating the pyrylium salts, or by converting them into pyridines by treating the reaction mixture with ammonia), it was found that the percentage of the former salt (IIIa) is 100% in the case when the acetylating agent was $AlCl_3 + AcCl$ or $SbCl_5 + AcCl$, ca. 50% for $FeCl_3 + AcCl$ or $TiCl_4 + AcCl$, ca. 20% for $H_2SO_4 + Ac_2O$, $HClO_4 + Ac_2O$, or $BF_3 \cdot Et_2O + Ac_2O$, [1] and less than 2% for $BeCl_2 + AcCl$. [2] When the catalyst is $ZnCl_2$ or $SnCl_4$ the proportion depends much on the reaction conditions. The fact that the two pyrylium salts IIIa and IVa are not interconvertible [1] and the lack of analogies in the literature for such influence of the catalysts made a simple explanation of the above facts difficult.

---

* Part XIII, A. T. Balaban, M. Gavăt, P. T. Frangopol, M. Mocanu and C. D. Nenitzescu, *Rev. Roumaine Chim.*, **9**, *1* (1964).

[1] A. T. Balaban and C. D. Nenitzescu, *Tetrahedron Letters*, **1960**, 7; *J. Chem.* Soc., **1961**, 3553.

Other olefins besides 2-methyl-2-butene behave analogously. Thus 2-methylpropenylbenzene or its precursors give the 4-benzylpyrylium salt (IIIb) with $AlCl_3 + AcCl$, but the 4-methyl-3-phenylpyrylium salt (IVb) with $HClO_4 + Ac_2O$. [3] On the other hand, diisobutene (I, $R = CMe_3$) gives in all conditions one pyrylium salt,[4] which was shown by NMR measurements to be the 2,6-dimethyl-4-neopentylpyrylium salt (IIIc). [5] The nature of the R′ group in the organic acid is also important, because when $R' = Et$ or Ph, [6] 2-methyl-2-butene yields appreciable amounts of salts IVd and IVe along with IIId and IIIe, even when $AlCl_3 + R'COCl$ is the acylating agent, as it was shown by NMR[5] or IR spectroscopy.[7]



|  | a | b | c | d | e |
|---|---|---|---|---|---|
| *R* : | Me | Ph | $CMe_3$ | Me | Me |
| *R′* : | Me | Me | Me | Et | Ph |

For the explanation of these facts a mechanism [1] based on the hypothesis that the interconversion of the olefins I and II takes place with a reaction rate depending on the conditions of reaction, and that the olefin I, like other intermediates possessing a marginal double bond $>C{=}CH_2$, undergoes acylation more rapidly then the olefin II or other intermediates containing the group $>C{=}CH-$ ; only β, γ-unsaturated ketones are thought to be able to undergo acylation. This last view was substantiated by Praill who gave experimental[8] and theoretical[9] arguments in favour of β, γ-unsaturated ketones as intermediates in the diacylation of olefins.

---

[2] A. T. Balaban, E. Barabas and M. Fărcaşiu, *Chem. and Ind.*, **1962**, 781.

[3] A. T. Balaban, *Tetrahedron Letters*, **1963**, 91.

[4] A. T. Balaban, A. Ghenea and C. D. Nenitzescu, *Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel Khim. Nauk*, **1961**, 1102.

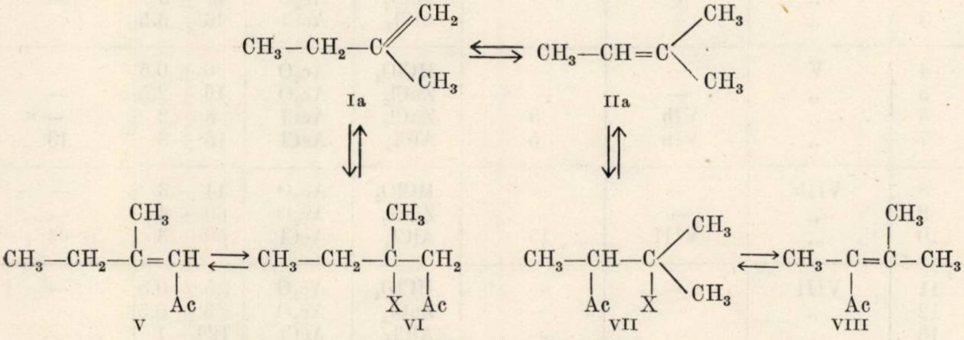
[5] A. T. Balaban, G. R. Bedford and A. R. Katritzky, *J. Chem. Soc.* (under press).

[6] A. T. Balaban and C. D. Nenitzescu, *Liebigs Ann. Chem.*, **625**, 74 (1959).

[7] A. T. Balaban, G. D. Mateescu and M. Elian, *Tetrahedron*, **18**, 1083 (1962).

In a recent note, Baddeley and Khayat [10] investigated the acetylation with AcCl in the presence of $ZnCl_2$ or $AlCl_3$ of the monoacetylation products of 2-methyl-2-butene : 3,4-dimethyl-4-chloro-2-pentanone (VIIa) and 3,4-dimethyl-3-penten-2-one (VIII),and reported that only the ethyldimethylpyrylium salt IIIa is obtained from the chloroketone in the presence of $AlCl_3$, and only the tetramethylpyrylium salt IVa is obtained from the chloroketone in the presence of $ZnCl_2$ or from the enone in the presence of either $ZnCl_2$ or $AlCl_3$. For explaining these facts the above authors [10] propose a scheme involving the reversibility of acylation and the addition of the acetyl cation to the enolic form of the unsaturated ketone. However, this scheme implicitly also relies on the increased reactivity of the olefin I relatively to II.

In the present paper the ratio of the two pyrylium salts IIIa and IVa was studied, when acetylating with $Ac_2O$ or AcCl in the presence of $HClO_4$, $ZnCl_2$, or $AlCl_3$ the monoacetylation products of olefins Ia and IIa, namely the α, β-unsaturated ketones V and VIII, the β-chloroketone VIIa, and the β-hydroxyketones VIb and VIIb. The preparation of the chloroketone VIa is not described in the literature (it is only mentioned as one of the reaction products of methyl radicals with sec-butyl chloride; it was identified mass-spectrometrically but was not separated from the mixture [11]).



a : X = Cl; b : X = OH

Taking into account the complex character of the reaction and the relatively large number of unstable intermediates, in order to avoid as far as possible uncontrolled factors, a standard working procedure was adopted and essentially the same reaction conditions were used. After completion of the reaction, the mixture containing the two pyrylium salts

---

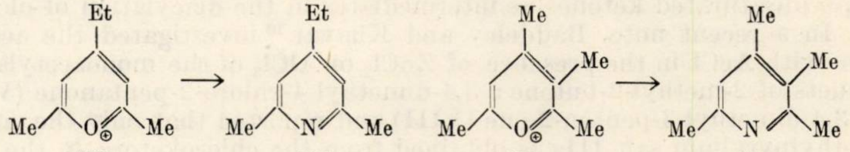
[8] P. F. G. **Praill** and A. L. **Whitear**, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 3573.

[9] P. F. G. **Praill** and B. **Saville**, *Chem. and Ind.*, **1960**, 495.

[10] G. **Baddeley** and M.A.R. **Khayat**, *Proc. Chem. Soc.*, **1961**, 382.

[11] A. S. **Kenyon**, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 3372 (1952).

IIIa and IVa was treated with ammonia and the corresponding pyridines were analysed by means of gas-liquid chromatography (GLC).


IIIa IX IVa X

Results are presented in table 1, containing the molar percentage of 4-ethyl-2,6-dimethylpyridine (IX) (the percentage of 2,3,4,6-parvoline (X) is the difference from 100 of the former percentage). With the plausible assumption that the yields in the conversion of the two pyrylium salts into the corresponding pyridines in all reaction mixtures are equal, the percentages given in table 1 are thus equal to those of the pyrylium salt IIIa (and the differences from 100 equal the percentage of IVa) in the reaction mixture.

*Table 1*

**Percentage of 2,6-dimethyl-4-ethylpyridine in the mixture with 2,3,4,6-tetramethylpyridine obtained in the acetylations**

| No. | Acetylated compound | Side-products in the acetylated compound | | Catalyst | Acetylating agent | % $EtMe_2Py$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Formula | Formula | Conc. % [a] | | | Found GCL | Corrected [b] |
| 1 | VIb | V | 7 | $HClO_4$ | $Ac_2O$ | 23 ± 1.5 | 24 |
| 2 | ,, | V | 7 | $ZnCl_2$ | $Ac_2O$ | 48 ± 3 | 50 |
| 3 | ,, | — | — | $AlCl_3$ | AcCl | 46 ± 3.5 | — |
| 4 | V | — | — | $HClO_4$ | $Ac_2O$ | 6 ± 0.5 | — |
| 5 | ,, | — | — | $ZnCl_2$ | $Ac_2O$ | 19 ± 2.5 | — |
| 6 | ,, | VIb | 5 | $ZnCl_2$ | AcCl | 8 ± 2 | — [c] |
| 7 | ,, | VIb | 5 | $AlCl_3$ | AcCl | 15 ± 3 | 13 |
| 8 | VIIb | — | — | $HClO_4$ | $Ac_2O$ | 14 ± 3 | — |
| 9 | ,, | — | — | $ZnCl_2$ | $Ac_2O$ | 60 ± 4 | — |
| 10 | ,, | VIII | 15 | $AlCl_3$ | AcCl | 59 ± 3 | 64 |
| 11 | VIII | — | — | $HClO_4$ | $Ac_2O$ | 1.5 ± 0.5 | — |
| 12 | ,, | — | — | $ZnCl_2$ | $Ac_2O$ | 3 ± 0.5 | — |
| 13 | ,, | — | — | $AlCl_3$ | AcCl | 12[d] ± 1 | — |
| 14 | VIIa | — | — | $ZnCl_2$ | AcCl | 34 ± 2 | — |
| 15 | ,, | — | — | $AlCl_3$ | AcCl | 74 ± 2 | — |

a) Determined by IR and GLC.

b) Correction for the presence of side-products in the compound undergoing acetylation.

c) Data for correction not available.

d) The reaction mixture was extracted with hydrochloric acid (see experimental part); the resultant modification of composition was taken into account by adding 3% to the percentage of $EtMe_2Py$ determined by GLC.

For every experiment the value from table 1 represents an average of at least three chromatograms; the scatter is indicated in table 1. Crude pyridine mixtures were always used for analyses in order to avoid modifications of ratios by work-up.

When the IR and GLC analyses indicated that the compound which was acetylated contained impurities which could affect the result (the presence of unsaturated ketones in hydroxyketones can hardly be avoided), the results were corrected taking these impurities into account; in these cases in the last column of table 1 the corrected value is also given.

Generally, the mixtures which were analysed by GLC contained, along with ether used as solvent, the following four components (in the order of their elution from the column): a ketonic component with retention time equal to that of unsaturated ketones V and VIII (which cannot be separated in these conditions), a second ketonic component with retention time equal to that of the chloroketone VIIa, then ethyldimethylpyridine IX and tetramethylpyridine X. The first two components do not amount to more than 1/18 from the total pyridine content, excepting the experiments in which the unsaturated ketones V and VIII were acetylated with AcCl + + $AlCl_3$, when the mixture contains a large amount of the second ketonic component (ca. 1/2 from the total pyridine content, Nos. 7 and 13 in table 1). In these two cases the pyridines were extracted with acid and regenerated with alkali, and the result was corrected for the variation of composition of the mixture during this operation due to differences of basicity and solubility of the two pyridines; the correction factor was determined by a separate control experiment.

## CONCLUSIONS

Examination of Table 1 shows that in all cases both pyrylium salts IIIa and IVa are formed. This result is at variance with Baddeley and Khayat's statement [10] that the chloroketone VIIa yields on acetylation with AcCl + $AlCl_3$ only the pyrylium salt IIIa (No. 15 shows however 26% IVa) and with $ZnCl_2$ + AcCl only the salt IVa (No. 15 shows however 34% IIIa); in the case of acetylation of the unsaturated ketone VIII Baddeley and Khayat mention only the pyrylium salt IVa (No. 13 shows however 12% IIIa in the presence of $AlCl_3$ and 3% IIIa in the presence of $ZnCl_2$).

From the three types of ketones investigated which possess the same skeleton (i.e. VIIb — VIII — VIIa, and VIb — V, respectively), the unsaturated ketones (V and VIII) give with one and the same catalyst and acylating agent the lowest percentage of ethyldimethyl derivative (IIIa, or IX); hydroxyketones (VIb and VIIb) give larger values, and the chloroketone VIIa gives maximum values. From the catalysts, $HClO_4$ + $Ac_2O$ gives the lowest content of ethyldimethylderivative; in most cases, $AlCl_3$ + AcCl behaves similarly with $ZnCl_2$ + $Ac_2O$, giving higher figures than $HClO_4$ + $Ac_2O$. The skeleton of the ketone has a less manifest influence. When using $HClO_4 + Ac_2O$, the unsaturated ketone V and the hydroxyketone VIb derived from olefin Ia give larger ratios of ethyldimethylderivative than the corresponding isomers VIII and VIIb derived from olefin IIa; this result was expected since ethyldimethylderivatives IIIa and IX are necessarily formed through intermediates possessing the skeleton of ketones V and VI; the same regularity holds for the acetylation with $ZnCl_2 + Ac_2O$ or $AlCl_3 + AcCl$ of the unsaturated ketones V and VIII. Unexpectedly, on acetylating with $ZnCl_2 + Ac_2O$ or with $AlCl_3 + AcCl$ the hydroxyketone VIIb derived from olefin IIa, a higher proportion of ethyldimethylderivative is obtained than in the acetylation with the same reagents of the hydroxyketone VIb derived from olefin Ia.

## EXPERIMENTAL PART

### I. *Starting materials*

*4-Methyl-4-hydroxy-2-hexanone* (*VIb*).[12] Acetylacetone (67 g) is added gradually into a stirred and cooled ethereal solution of ethylmagnesium bromide prepared from 40 g magnesium and 185 g ethyl bromide (2.5 moles Grignard reagent for one mole acetylacetone). Ethane is intensely evolved and the enolate precipitates. The mixture is stirred for 3 hours at room temperature, then 6 hours at reflux temperature. After cooling, the mixture is decomposed with saturated aqueous ammonium chloride. The solid is filtered off and washed with ether. The solution and the ether washings are combined, the ether is evaporated in vacuum and the product is fractionated at reduced pressure and at the lowest possible temperature; the forerun contains the unsaturated ketone, then the hydroxyketone is obtained, b.p. 53—55°/1—2 mm (18 g, 18.5% yield). Small amounts (1—5%) of unsaturated ketone may be detected by GLC in the purified product. If the distillation is carried out at higher pressure, the product is less pure, b.p. 73—75°/15—16 mm; lit.[12], b.p. 72—74°/12 mm.

On treatment with 2,4-dinitrophenylhydrazine, the red 2,4-DNP of the unsaturated ketone V (4-methyl-3-hexen-2-one) is obtained, in agreement with literature data,[13] m.p. 148° (from ethanol). Lit. m.p. 145—7°,[14] 155°.[15]

The IR spectrum confirms the structure of the hydroxyketone. Principal bands of the hydroxyketone purified by micropreparative GLC are: 3620 (ν OH unassocd.), 3530 (ν OH assocd.), 2971, 2939, 2884 (ν CH), 1706 (ν C = O), 1460, 1439, 1392, 1374, 1357, 1322, 1174 $cm^{-1}$.

The distillation residue yields on redistillation a yellow product, b.p. 99—102°/1—2 mm (13.5 g) which was not investigated further; the alleged[16] hydroxyketone VIb, obtained in 5% yield from the same starting materials but without excess of Grignard reagent, is probably identical with this product (lit.[16] b.p. 100—107°/7 mm).

[12] F. Nerdel, E. Henkel, R. Kayser and G. Kammelbley, *J. prakt. Chem.*, [4], **3**, 153 (1956).

[13] H. J. Shine, *J. Org. Chem.*, **24**, 1701 (1959).

[14] H. Gutmann, O. Isler, R. Ryser, P. Zeller and B. Pellmont, *Helv. Chim. Acta*, **42**, 719 (1959).

[15] M. Julia, *Ann. Chim.* (*France*), [12], **5**, 595 (1950).

[16] N. A. Domnin, Syui-Kun Van and N. S. Glebovskaya, *Zhur. obshchei Khim.*, **27**, 1512 (1957).

*4-Methyl-3-hexen-2-one* (*V*). On redistillation in the presence of iodine, the forerun from the preceding preparation yields 23 g (30% yield) enone V, which after washing and refractionating has b.p. 94—95°/100 mm, 45—47°/15—16 mm (lit. b.p. 147—153°/760 mm;[17] 42°/14 mm[14]).

This ketone gives a DNP identical with that described above. By GLC it appeared that the unsaturated ketone is a mixture of two substances in comparable amounts — probably *cis* and *trans* isomers. The IR spectrum of the mixture of isomers has strong bands at 1692 ($\nu$ C = 0) and 1623 $cm^{-1}$ ($\nu$ C = C).

*3,4-Dimethyl-4-hydroxy-2-pentanone* (VIIb). Methylacetylacetone, $n_D^{20}$ 1.4443, b.p. 60—65°/13 mm (36 g; the preparation in the presence of sodium methoxide[18] is poorly reproducible; better results were obtained in the presence of anhydrous potassium carbonate[19]) was treated as above with methylmagnesium bromide from 19 g Mg (2.5 moles $CH_3MgBr$ for one mole of $Ac_2CHMe$), yielding 8.5 g hydroxyketone VIIb (20% yield, b.p. 50—52°/2—3 mm) which is more stable than VIb. Unlike VIb, it can be obtained pure (GLC) by redistillation on a column, b.p. 103—106°/50 mm (lit. b.p. 93—95°/28 mm[20]). The residue after distillation (7.2 g) was discarded. Main bands in the IR spectrum: 3625 ($\nu$ OH unassocd.), 3525 ($\nu$ OH assocd.), 2980, 2940, 2885 ($\nu$ CH), 1707 ($\nu$ C = O), 1465, 1390, 1375, 1360, 1325, 1193, 1156, 950 $cm^{-1}$.

*3,4-Dimethyl-3-penten-2-one* (VIII). The forerun from the previous preparation, containing hydroxyketone VIIb, unsaturated ketone VIII and decondensation products (15 g, 40% relatively to $Ac_2CHMe$) was redistilled on a column in the presence of iodine. The unsaturated ketone VIII is obtained pure (GLC), b.p. 76—79°/50 mm (lit. b.p. 145—149°/760 mm,[21] 51°/18 mm[22]), identical (IR and GLC) with the ketone obtained from 3,4-dimethyl-4-chloro-2-pentanone (VIIa) by treatment with diethylaniline.

Main bands in the IR spectrum: 2920 and 2868 ($\nu$ CH), 1692 ($\nu$C = O), 1626 ($\nu$ C = C), 1445 and 1377 ($\delta CH_3$), 1352, 1282, 1207, 1083 $cm^{-1}$, in agreement with literature data[23].

*3,4-Dimethyl-4-chloro-2-pentanone* (VIIa) was prepared by adding in small portions at temperatures lower than 0°, 267 g (2 moles) $AlCl_3$ into a stirred solution of 179 ml (2.5 moles) acetyl chloride and 266 g (2.5 moles) *t*-pentyl chloride (prepared from ethyl-dimethylcarbinol and conc. hydrochloric acid). After hydrolysis with ice and hydrochloric acid, the mixture was extracted with ether, the extract was dried over magnesium sulphate and fractionated at reduced pressure, b.p. 62°/9 mm. The IR spectrum showed no trace of unsaturated ketone. The product was kept in the refrigerator carefully excluding traces of bases or alkaline glass which catalyse the dehydrochlorination.

---

[17] I. L. Kondakov, *Russ. J. Phys. Chem.*, **26**, 5 (1894).

[18] R. G. Kelso, K. W. Greenlee, J. M. Derfer and C. E. Boord, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 1751 (1955).

[19] A. W. Johnson, E. Markham, R. Price and K. B. Shaw, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 4254.

[20] Farbenfabrik F. Bayer & Co., Leverkusen, D.R.P. 280226 (9 sept. 1913); *Frdl.*, **12**, 51 (1917).

[21] H. Hart and G. Levitt, *J. Org. Chem.*, **24**, 1261 (1959).

[22] S. H. Weber, D. B. Spoelstra and E. N. Polak, *Rev. Trav. Chim.*, **74**, 1179 (1955).

[23] R. L. Erskine and E. S. Waight, *J. Chem. Soc.*, *1960*, 3425.

## II. *Acetylations*

1. *Ratios of reagents*: for one mole hydroxyketone, unsaturated ketone or chloroketone the following amounts of reagents were employed depending on the catalyst.

*a*) Catalyst $AlCl_3$ : 3–3.2 moles; AcCl: 17–19 moles.

*b*) Catalyst $ZnCl_2$ : 3–3.2 moles; $Ac_2O$ : 10–15 moles (AcCl 16 moles).

*c*) Catalyst $HClO_4$ : 1 mole; $Ac_2O$ : 13–16 moles.

2. *Procedure of acetylation*. In cases *a*) and *b*), i.e. with $AlCl_3$ or $ZnCl_2$, the ketone (12–50 mmoles) was added into the solution (or suspension) of the catalyst in the acetylating agent cooled under 0°. The mixture was stirred for 20–30 min. in the ice bath, then left at room temperature for 40 hours with occasional stirring. Zinc chloride dissolves slowly in the reaction mixture when acetylating unsaturated ketones or the chloroketone, and more rapidly when acetylating hydroxyketones; however, in all cases after 40 hours dissolution was complete (in the case of the unsaturated ketone VIII, $ZnCl_2$ dissolved and afterwards a new precipitate appeared, probably tetramethylpyrylium chlorozincate).

In case *c*), i.e. with $HClO_4$, the ketone (12–50 mmoles) was added into the anhydride cooled below 0°, and immediately afterwards perchloric acid was introduced. The reaction starts energically. After stirring for 15 min in the cooling bath, the mixture was left for 40 hours at room temperature.

3. *Working up and analysis of reaction products*. In all cases the reaction mixture was decomposed with ice. When acetic anhydride was the acylating agent, it was necessary to allow the anhydride to hydrolyse completely by heating the mixture to 25–30°. The solution was treated with gaseous ammonia to pH 8–9 at temperatures below 50°, then the solution was extracted several times with ether. In the case when $AlCl_3$ had been the catalyst, the gel was filtered and washed with ether until the washings and the solid remained colourless. After drying on potassium carbonate, most of the ether was evaporated on a column which was finally rinsed with ether, and the residue was analysed by GLC (cf. Table 1).

When unsaturated ketones were acetylated in the presence of $AlCl_3$, the reaction mixture contained a large amount of ketonic fraction (30–40%), which made the calculation of chromatograms imprecise. In these cases the mixture was extracted with 2 N hydrochloric acid, then the aqueous layer was treated with alkali and extracted several times with ether. The ethereal solution was dried, evaporated and analysed as above. Tests showed that acid extraction does not affect largely the proportion of isomers; thus a ketone-free mixture of pyridines containing 11.5% $EtMe_2Py$ contained after acid extraction and alkalinization as above 8.5% $EtMe_2Py$. The difference is little larger than the limit of experimental errors and was taken into account in Table 1.

### III. *Physical determinations*

1. *Infrared spectra* were determined in $CCl_4$ solution and in liquid film with a double-beam Jena UR-10 sepectrophotometer.

2. *Gas-liquid chromatography*. The starting materials (hydroxyketones and unsaturated ketones) were analysed on a 1.65 m column with 4 mm internal diameter, packed with celite containing 10% silicone oil, at 90° in a stream of hydrogen as carrier gas.

The reaction products were analysed on a 2.4 m column with 6 mm diameter packed with chromosorb W pretreated with potassium hydroxide (5%) and filled with paraffin (10%), at 166°. The carrier gas was hydrogen. Chloroketones which may be present in the mixture do not affect the result, as was verified by adding chloroketone VIIa to a standard mixture and chromatographing it.

The gas-chromatographic apparatus had a catharometer detector.

*Acknowledgements*. The authors thank professor C. D. Nenitzescu for his support.

Revue Roumaine de Chimie, **9**, 147—153 (1964)

# ON THE DIRECT IODINATION OF 20-OXOPREGNANES

NICOLAE BODOR, LUDOVIC FEY, MAGDA KIRCZ and FRANCISC HODOŞAN[1]

Chemical-Pharmaceutical Research Institute,
and Chemical Institute of the Academy of the R.P.R., Cluj

*Received December 15, 1963*

**By investigating the iodination of the progesterone, as well as that of the 5β-pregnane-3α, 6α-diol-20-one, the influence of several factors on the reaction rate and on the formation of products was evidenced. This reaction proceeds through an ionic mechanism, and not through a radicalic one, as it was admitted until now; it is a special case of iodination of carbonyl derivatives in basic catalysis.**

The direct iodination of the 20-oxopregnanes, reported in 1958 by H. J. Ringold and G. Stork,[2] is now one of the most utilized synthetic methods for obtaining the α-ketolic side chain. In spite of its importance, the mechanism of this reaction was not yet seriously investigated. It is admitted that this is a free radicalic process. [3] This supposition is based on the apparition in certain cases of an induction period, and on the fact that the utilization of a solvent containing peroxides ("aged" tetrahydrofuran),[4,6] or the introduction of azo-bis-isobutyronitrile,[3] seems to have a positive influence.

According to the experimental prescriptions,[2-7] the iodination is generally carried out with a large excess of iodine, in a mixture of tetrahydrofuran (THF) and methanol, containing a certain amount of calcium oxide. The crude iodinated product obtained is then acetolysed, and the corresponding 21-acetoxy derivative is isolated and purified.

Our investigations, dealing mainly with the iodination of progesterone (I), started from a very incomplete abstract of an English patent. [7]

---

[1] To whom correspondence concerning this paper should be addressed.

[2] H. J. Ringold and G. Stork, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 250 (1958).

[3] E. S. Rothman, T. Perlstein and M. E. Wall, *J. Org. Chem.*, **25**, 1966 (1960).

[4] H. J. Ringold, J. Perez Ruelas, E. Batkes and C. Djerassi, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 3712 (1959).

[5] O. K. Nikiforova and N. N. Suvorov, *Zhur. Obshchei Khim.*, **30**, 1238 (1960).

[6] O. Halpern and C. Djerassi, *J. Amer. Soc.*, **81**, 439 (1959).

[7] Syntex S. A., Brit. Pat. 776, 858/1957, *Chem. Abs.*, **52**, 465 (1958).

We immediately observed that a good cooling during the addition of iodine is necessary, because only under these conditions we could finally obtain — after the acetolysis of the crude iodinated product — an easily isolable cortexone acetate (III).

By investigating polarographically the crude iodo compound, we observed a characteristic wave, having a half-wave potential of $-0.38$ V whose height increases progressively during the iodination, then decreases until it disappears completely, in the course of the acetolysis (II →III). We, therefore, concluded, that this polarographic wave is due to the reduction of the I—C bond. This observation enabled us to study the influence of several factors on the iodination and on the acetolysis, respectively. Thus, we found that practically no iodination occurs at 0°. At +10° the maximum of iodination is reached in 2 hours and 45 minutes, and at +22° in 1 hour and 30 minutes (figure 1, curves *a* and *b*). The iodination is followed, in both cases, by a slower and spontaneous deiodination.

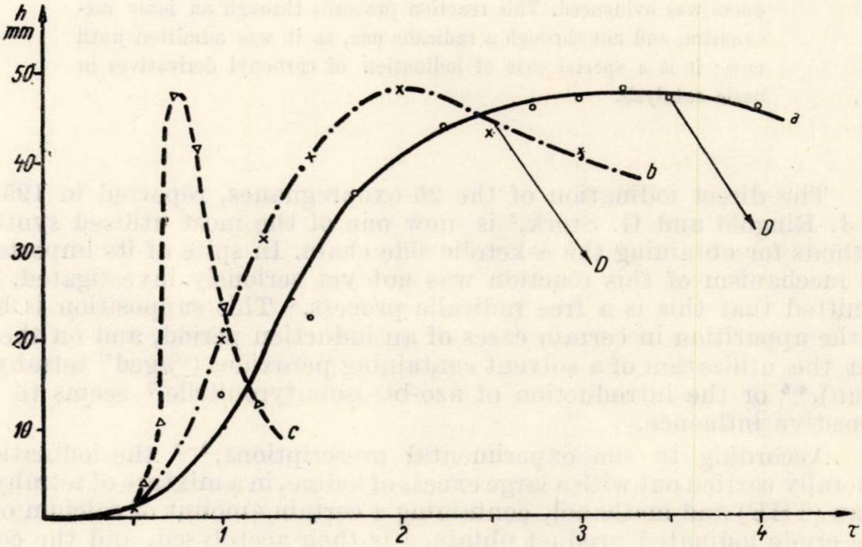
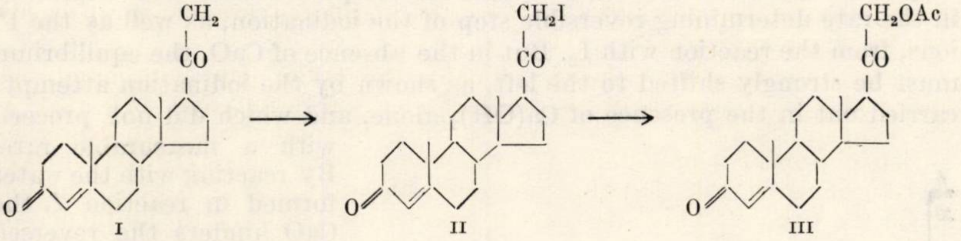


Fig. 1. — Iodination of the progesterone (I).

*a*) in THF and methanol at +10°; *b*) in THF and methanol at +22°; *c*) in DMF and methanol +22°. The curves were drawn by plotting the polarographic wave height (*h*) against the time (τ) in hours. In the first 30 minutes, i.e. during the introduction of the iodine, the temperature was maintained at 0°, then raised rapidly at +10° and +22°, respectively.

The decoloration of the reaction mixture is usually indicated in the literature as the end of the iodination process. If these moments are marked with *D* on the curves *a* and *b* represented in figure 1, one sees that these points are situated in the deiodination regions, and therefore they do not correspond to the maximum iodine content of the reaction products.



I II III

The influence of the recommended promotors was also investigated. By following the iodination of progesterone (I) in an "aged" THF, containing the prescribed quantity of peroxides, [4,6] and that performed in a purified THF containing no peroxides, we obtained two identical curves. We arrived to an analogous result when working with azo-bis-isobutyronitrile and proved that it has no influence on the iodination. Strong irradiation during the iodination was also ineffective.

We obtained also indications concerning the effect of the solvent. Thus, in a mixture of dimethylformamide (DMF) and methanol, that is a medium with increased polarity, the iodination and deiodination rates are larger than those in the above described conditions (fig. 1, curve *c*).

The above observations are evidently in contradiction with a radicalic mechanism, and point rather to an ionic process. But a more complete elucidation of this problem was possible only by investigating the causes which determine the appearance of the induction period. Indeed, we observed that induction periods occurred only when:

1° the solvents are anhydrous and the CaO contains no $Ca(OH)_2$. In such cases the reaction can be started by addition of 1% water.

2° the CaO is deactivated and reacts slowly with water. The induction periods observed lasted from 30 minutes to 3 hours, depending on the deactivation degree. The induction periods disappeared by adding small quantities of $CaCl_2$ or $BaCl_2$ solutions.[8]

On the other hand, attempts carried out exclusively with $Ca(OH)_2$ failed to yield the expected iodo derivative, although a rapid and complete consumption of the iodine took place. We could recover in all cases the starting material with almost quantitative yields.

On the basis of these results we concluded that the Ringold reaction of 20-oxopregnanes is a special case of base catalysed iodination, for which we propose the following scheme:

$$R-CO-CH_3 + OH^{\ominus} \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} R-CO-CH_2^{\ominus}\ldots HOH \xrightarrow[CaO]{I^{\oplus}} R-CO-CH_2I + Ca(OH)_2$$

---

[8] The effect of these salts on the reactivity of CaO towards $H_2O$ is well-known; see: S. ULLMANN, Enzyklopädie der technischen Chemie, Urban und Schwarzenberg, München-Berlin, 1957, vol. 9, p. 248.

If a calcinated CaO is used, in a moist solvent, the first process is its partial hydration. The $Ca(OH)_2$ thus formed provides the $OH^{\ominus}$ necessary in the rate determining reversible step of the iodination, as well as the $I^{\oplus}$ ions, from the reaction with $I_2$. But in the absence of CaO, the equilibrium must be strongly shifted to the left, as shown by the iodination attempts carried out in the presence of $Ca(OH)_2$ alone, and which did not proceed with a measurable rate. By reacting with the water formed in reaction *1*, the CaO hinders the reversed reaction *2*, and thus accelerates the iodination. This reaction produces also a progressive increase of the $Ca(OH)_2$ concentration and leads consequently to an additional shift of the equilibrium to the right.[9]

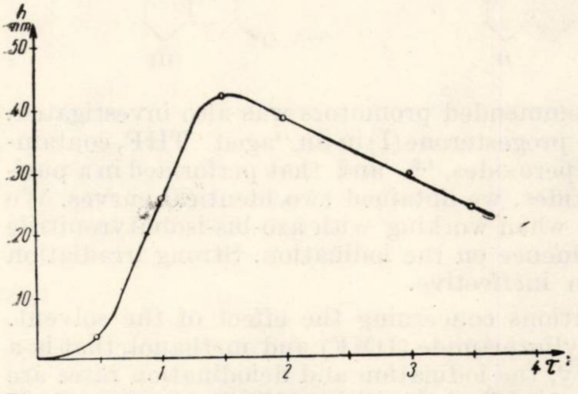


Fig. 2.— Iodination of the 5 β-pregnane-3 α, 6α-diol-20-one (IV), in THF and methanol, at +22°. In the first 30 minutes the temperature was maintained at 0°.

Hence we may assume that in a perfectly anhydrous medium, with a calcinated CaO, i.e. in absence of any $Ca(OH)_2$, the iodination starts only after absorbing from the atmosphere a certain amount of water, sufficient to afford a high enough $Ca(OH)_2$ concentration in order to produce a measurable iodination rate; the necessary time represents the induction period observed in such cases.

In order to elucidate the role of the $\Delta^4$-3-oxo grouping—especially because the previously described iodinations were carried out exclusively on substances having this structural characteristic — we iodinated the 5β-pregnane-3α, 6α-diol-20-one (IV) and obtained a curve (fig. 2) similar to that in the case of progesterone. The presence of the corresponding 21-iodo derivative in the formed mixture was proved by acetolysis. Since

---

[9] As our investigations were in course, a series of patents were published by LABORATOIRES FRANÇAIS DE CHIMIOTHÉRAPIE:

*a*) Fr. Pat. 1,243, 528/1961, *Chem. Abs.*, **55**, 24836d (1961),

*b*) Fr. Pat. 1,237, 729/1960, *Chem. Abs.*, **57** 5991e (1962),

*c*) Fr. Pat. Addn. 78, 357/1962, *Chem. Abs.*, **58**, 3493g (1963), dealing with the iodination of 20-oxopregnane derivatives. Although the recommended conditions resemble to our findings, they differ in some, presumably important, points. In all these patents a large quantity of $CaCl_2$ is used, beside CaO,$^{a)}$ $Ca(OH)_2$,$^{b)}$ or a mixture of CaO and $CaO(H)_2$.$^{c)}$ As reaction medium, only methanol was used. The recommended amount of $CaCl_2$ exceeds by far a catalytic one, and must have, therefore, another role as well. Under the described conditions, the unknown authors of these patents pretend to obtain 21, 21-diiodo comthe isolation of the 21-acetoxy compound (VI) was not possible, we performed the whole series of transformations as far as the cortexone acetate (III) without purifying the intermediates. The pure final product was obtained with an overall yield of 17 per cent.

Obviously, a substance such as progesterone (or others of the same type), possessing many reactive centres, cannot react selectively only in one position; this fact resulted clearly from the relatively low yields (40–50%) with which the 21-acetoxy compounds are generally obtained. One may even suppose the existence of reactions which modify even the initial skeleton. In order to provide experimental evidences, especially to this latter aspect of the problem, we used a well-known property of the iodo compounds and namely their reduction by natrium bisulphite to the corresponding hydrocarbons.

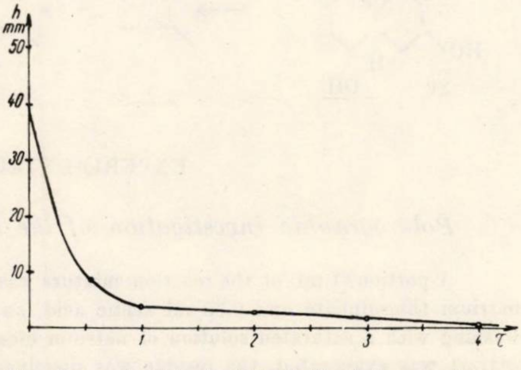


Fig. 3. — Acetolysis of the iodinated progesterone, with HOAc in boiling anhydrous acetone. The polarographic wave height ($h$) is plotted against the time ($\tau$) in hours.

The bisulphitic reduction of the crude iodinated products, obtained at +10° and +22° respectively, confirmed this supposition. Indeed, polarographic and polarimetric determinations, carried out on the reduced material, showed a progesterone content of 90–94% in the case of the lower iodination temperature (+10°), while the bisulphitic reduction of the crude iodo compound obtained at +22° gave only 80–82% progesterone.[10] It follows, therefore, that the iodination must be carried out at a temperature as low as possible.

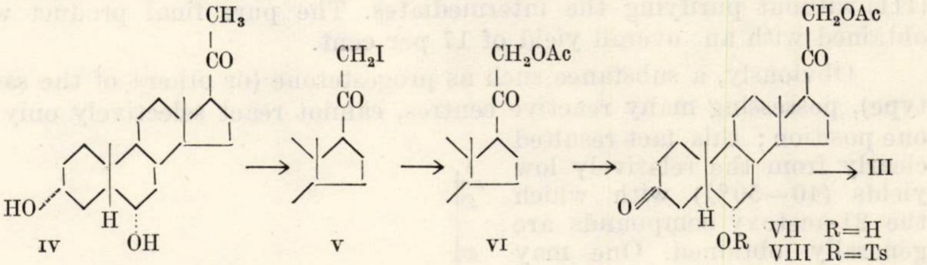
As pointed out above, the polarographic behaviour of the iodo compounds allows also the investigation of the next step, i.e. the acetolysis

---

pounds, instead of the 21-monoiodo derivatives described in all other papers. Although we have some doubts about this affirmation, we cannot exclude the possibility that the Ringold reaction represents a case in which apparently insignificant changes in the reaction conditions could have considerable consequences. In any case, a careful experimental verification of the data given in the mentioned patents is absolutely necessary.

[10] One of the probable ways, leading to profound modifications, can begin with the deiodination of the iodo compounds formed and leads at first to α-ketols; these are very sensitive to oxidations, especially in alkaline medium. The deiodination, i.e. the ketol formation, begins already during the iodination, is temperature dependent, and proceeds faster in DMF than in less polar solvents (see fig. 1).

of the iodinated products. Figure 3 represents the acetolysis, with KOAc in boiling acetone, of the crude iodinated progesterone.



## EXPERIMENTAL PART[11]

### *Polarographic investigation of the iodination and the acetolysis*

A portion (1 ml) of the reaction mixture was poured into 30 ml water containing 0.1 g natrium thiosulphate and 0.35 ml acetic acid, and then extracted with 20 ml ether. After washing with a saturated solution of natrium bicarbonate and then with water, the ethereal extract was evaporated, the residue was dissolved in alcohol, decolorated with some drops of a natrium thiosulphate solution, and then completed with alcohol up to 50 ml. A portion (5 ml) of this solution was treated with 1 ml 5% LiCl solution and polarographied, after having removed the oxygen by means of an inert gas.

### *Cortexone acetate (III)*

*a*) Starting from progesterone (I). A solution of 5 g progesterone (I) in 25 ml THF and 18.5 ml methanol, was treated with 7.5 g powdered CaO, and cooled to 0°. A solution of 7.5 g iodine in 12.5 ml THF, 4 ml methanol and 1 ml $CaCl_2$ solution (500 g/l), was then added. The mixture was heated to +10°, and maintained, under vigorous stirring, at this temperature for 2 hours and 45 minutes, then poured into 500 ml ice-water containing 2.5 g $Na_2S_2O_3$ and 2.25 ml acetic acid. The precipitate was filtered, dried, and dissolved in 125 ml acetone. The solution was treated with 10 g anhydrous KOAc and 0.4 ml acetic acid, and heated under reflux during 4 hours, under stirring. The acetone was then removed, 100 ml water added, and the precipitate extracted with 50 ml dichloromethane. The extract was evaporated, the residue dissolved in 62.5 ml methanol, then 12.5 ml 10% $NaHSO_3$ solution was added and heated, under reflux, for 1 hour. The solution was concentrated in vacuum, and the precipitated cortexone acetate (III) was filtered. Recrystallization from acetone gave 2.95 (50 %) III, m.p. 155—157°, $[\alpha]_D = +173°$ (dioxane). The IR absorption was identical with that given in the literature.[12]

---

[11] The authors are indebted to Mrs. Alexandra Gross for quantitative determinations, and to Mrs. Erika Hamburg for infrared spectra measurements.

[12] K. Dobriner, E. R. Katzenellenbogen and R. N. Jones, Infrared Absorption Spectra of Steroids, An Atlas, Interscience Publishers, New York, vol. 1, p. 206, 207, (1953).

*b*) Starting from 5β-pregnane-3α,6α-diol-20-one (IV). A solution of 10 g IV in a mixture of 50 ml THF containing 2% water and 35 ml methanol, was treated with 15 g fine powdered CaO. The mixture was cooled to 0°, a solution of 15 g iodine in 25 ml THF and 10 ml methanol was added, and heated up to + 22°. After vigorous stirring for 90 minutes at this temperature, the mixture was poured into 1000 ml ice-water containing 45 ml acetic acid and 5 g $Na_2S_2O_3$. The precipitate was filtered and dried. The crude product was dissolved in 250 ml acetone, 20 g anhydrous KOAc was added, and refluxed under vigorous stirring for 4 hours. The acetone was then removed, and the residue treated with 20 ml water and 80 ml chloroform. The chloroformic layer was separated and evaporated in vacuum. The obtained resinous product was dissolved in 120 ml methanol, 20 ml 15% $NaHSO_3$ solution was added, and refluxed for 1 hour. The solution was concentrated in vacuum, filtered, washed with water, and dried. The obtained crude *5β-pregnane-3α,6α,21-triol-20-one 21-acetate* (VI) (10 g) was dissolved in 245 ml acetone, 30 ml water and 3 ml pyridine were added, and refluxed with 7 g N-bromosuccinimide, for 4 hours. [13] The acetone was then removed in vacuum, diluted with water and extracted with ethyl acetate. After washing with a solution of 5% $NaHCO_3$ and water, the solution was dried over $Na_2SO_4$, and the solvent removed in vacuum. The crude *5β-pregnane-6α,21-diol-3,20-dione 21-acetate* (*VII*) obtained was dissolved in 50 ml anh. pyridine, cooled at 0° and treated with 9.5 g tosylchloride. The solution was allowed to remain for 24 hours at room temperature, and then poured into 800 ml ice-water. The crude tosyl derivative (VIII) was filtered, dried and refluxed for 7 hours with 135 ml anh. pyridine. The solution was poured into 600 ml ice-cold, diluted HCl solution. The precipitate was filtered, dried, recrystallized from acetone-water, and then from acetone. The pure cortexone acetate (III), melting at 155—157° was obtained with an overall yield of 17%; not depressed when mixed with an authentic sample. $[\alpha]_D = +172°$ (dioxane).

---

[13] K. TAKEDA und T. KUBOTA, *J. Biochem. Japan* (Seikagaku), **28**, 497 (1956).

Revue Roumaine de Chimie, 9, 155—160 (1964)

# ÜBER HETEROORGANISCHE VERBINDUNGEN.
## XX[1] REAKTIONEN DES O,O-DIÄTHYL-NATRIUM-THIOPHOSPHITES MIT *p*-CHLORBENZOLSCHWEFELCHLORID- BZW. *p*-CHLORBENZOLSULFINYLCHLORID

LUCREAŢIA ALMASI und ANDREI HANTZ

Chemisches Institut der Akademie der Rumänischen Volksrepublik, Cluj

*Eingegangen am 30. Dezember 1963*

Es werden die Reaktionen zwischen O,O-Diäthyl-natrium-thiophosphit und *p*-Chlorbenzolschwefelchlorid bzw. *p*-Chlorbenzolsulfinylchlorid untersucht. Es wird festgestellt, daß im Falle der ersten Reaktion das erwartete Kondensationsprodukt d.h. O,O-Diäthyl-S-(*p*-chlorphenyl)-dithiophosphat entsteht, im Falle der zweiten aber, der Verlauf sehr kompliziert ist und sich folgende Reaktionsprodukte bilden: *p*-Chlorbenzolthiosulfonsäure-*p*-chlorphenylester, O,O-Diäthyl-chlor-thiophosphat, O,O-Diäthyl-S-(*p*-chlorphenyl)-dithiophosphat, Natrium-*p*-chlorbenzol-sulfinat, Tetraäthyl-dithio-hypodiphosphat und Natriumchlorid. Auf Grund der entstandenen Verbindungen werden die Reaktionen geklärt und ihre Gleichungen aufgestellt.

Im Natriumsalz der O,O-diäthylthiophosphorigen Säure verhält sich das Phosphoratom als dreifach koordiniert.[2] Dieses enthält ein einsames 3*s*-Elektronenpaar. Die Neigung des Phosphors vom dreifach zum vierfach koordinierten Zustande überzugehen, erklärt die große Reaktionsfähigkeit des O,O-Diäthyl-natrium-thiophosphites; die Substitution geht nicht am Schwefel, sondern am Phosphor vor, wodurch sich tetrakoordinierte Verbindungen des Phosphoratoms bilden, in denen sich dieses im $sp^3$-Hybridisationszustand befindet.

Auf Grund dieser Eigenschaft haben wir zahlreiche neue tetrakoordinierte thiophosphororganische Verbindungen hergestellt.[3,4]

---

[1] XIX. Mitteil. L. ALMASI und A. HANTZ, *Chem. Ber.*, **97**, 661 (1694).

[2] M. I. KABACHNIK und T. A. MASTRIUKOWA, *Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. khim. Nauk*, **1953**, 121.

[3] L. ALMASI und L. PASKUCZ, *Chem. Ber.*, **96**, 2024 (1963).

[4] L. ALMASI und L. PASKUCZ, *Chem. Ber.*, **97**, 623 (1964).

In einer vorhergehenden Arbeit,[5] wurde die Reaktion des O,O-Diäthyl-natrium-thiophosphites mit *p*-Chlorbenzolsulfochlorid untersucht und festgestellt, daß sich nicht das erwartete Kondensationsprodukt bildet, sondern ein komplizierter Chlorierungsreaktionsprozeß stattfindet.

In vorliegender Arbeit wird das Verhalten des O,O-Diäthyl-natrium-thiophosphites gegenüber *p*-Chlorbenzolschwefelchlorid bzw. *p*-Chlorbenzolsulfinylchlorid, d.h. gegenüber Verbindungen untersucht in denen das Schwefelatom zweifach bzw. dreifach koordiniert ist.

Auf Grund unserer Angaben konnten wir feststellen, daß die Reaktion zwischen O,O-Diäthyl-natrium-thiophosphit und *p*-Chlorbenzolschwefelchlorid in der erwarteten Richtung verläuft und zur Bildung des O,O-Diätyhl-S-(*p*-chlorphenyl)-dithiophosphates führt :

$$p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{SCl} + (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PSNa} \longrightarrow (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P(S)SC}_6\text{H}_4\text{Cl}(p) + \text{NaCl}$$

Die obige Reaktion führt zum gleichen Endprodukt, falls man statt des Natriumsalzes seine freie Säure $(C_2H_5O)_2P(S)H$ als Reaktionspartner verwendet.[6]

Wie aus den experimentellen Angaben dieser Arbeit hervorgeht, verhält sich aber O,O-Diäthyl-natrium-thiophosphit gegenüber *p*-Chlorbenzolsulfinylchlorid im Vergleich zu seiner freien Säure verschieden.

Während O,O-Diäthylester der thiophosphorigen Säure mit Arylsulfinylchloriden unter Bildung der entsprechenden Kondensationsprodukte, d.h. der Arylsulfinylthiophosphonate reagiert,[7] findet — wie aus unseren Angaben hervorgeht — bei der Versetzung des O,O-Diäthyl-natrium-thiophosphites mit *p*-Chlorbenzolsulfinylchlorid, ein komplizierter Reaktionsverlauf statt. Es entstehen folgende Verbindungen : *p*-Chlorbenzolthiosulfonsäure-*p*-chlorphenylester (I), O,O-Diäthyl-chlor-thiophosphat (II), O,O-Diäthyl-S-(*p*-chlorphenyl)-dithiophosphat (III), Natrium-*p*-chlorbenzolsulfinat (V), Tetraäthyl-dithio-hypodiphosphat (IV) und Natriumchlorid.

Die Trennung und das Erhalten reiner Reaktionsprodukte gelang nur durch Fraktionierung unter vermindertem Druck und Verwendung einer chromatographischen Silicagel-Säule, wobei die Kontrolle der Reinheit individueller Verbindungen durch Dünnschichtchromatographie verfolgt wurde.

Die erhaltenen Verbindungen wurden auf Grund ihrer physikalischen Konstanten sowie auf chemischem Wege und auch IR spektroskopisch wie folgt identifiziert :

*p*-Chlorbenzolthiosulfonsäure-*p*-chlorphenylester, durch seinen Schmelzpunkt, der mit dem in der Literatur[8] für diese Verbindung angegebenen übereinstimmt; in der Mischschmelzprobe tritt keine Depression des Schmelzpunktes auf. Das IR-Spektrum enthält Maxima bei

---

[5] L. Almasi und A. Hantz, *Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. khim. Nauk*, **1959**, 1585.

[6] L. Almasi und A. Hantz, *Studii şi Cercetări Chim.* (*Fil. Cluj*), **11**, 135 (1960).

[7] G. Schrader und W. Lorenz, Amer. Pat., 2, 910, 500; *Chem. Abstr.*, **54**, 3318 b (1960).

[8] R. Otto, *Liebigs Ann. Chem.*, **145**, 317 (1868).

468/cm, die für die S-S-Bindung charakteristisch ist,[9] und bei 1150/cm bzw. 1325/cm, die für die antisymmetrischen und symmetrischen Schwingungen der -$SO_2$-Gruppe charakteristisch sind[10];

O,O-Diäthyl-chlor-thiophosphat durch seine Verwandlung in O,O-Diäthylester der *p*-Jodbenzolsulfonamido-thiophosphorsäure, nach einer von uns beschriebenen Methode[11];

O,O-Diäthyl-S-(*p*-chlorphenyl)-dithiophosphat durch seine physikalischen Konstanten, Molrefraktion, IR-Spektrum, die mit den in der Literatur angegebenen befriedigend übereinstimmen[6, 12, 13];

Natrium-*p*-chlorbenzolsulfinat durch seine Verwandlung in *p*-Chlorbenzolsulfinsäure, wie auch durch seine charakteristische Reaktion mit Indigotin, das zur Indigoweißstufe entfärbt wird[14];

Tetraäthyl-dithio-hypodiphosphat durch seine physikalischen Konstanten, Molrefraktion, IR-Spektrum, die mit den in der Literatur angegeben übereinstimmen.[3]

Ein Reaktionsprodukt ist auch Natriumchlorid.

Auf Grund der identifizierten Verbindungen schlagen wir folgenden Reaktionsmechanismus vor:

$$1.\quad p\text{-}Cl-C_6H_4SOCl + (C_2H_5O)_2PSNa \longrightarrow \underset{I}{p\text{-}Cl-C_6H_4-SO_2-S-C_6H_4-Cl(p)} +$$
$$+\underset{II}{(C_2H_5O)_2P(S)Cl} + NaCl$$

$$2.\quad p\text{-}Cl-C_6H_4-SO_2-S-C_6H_4-Cl(p) + (C_2H_5O)_2PSNa \longrightarrow \underset{V}{p\text{-}Cl-C_6H_4SO_2Na} +$$
$$+ \underset{III}{(C_2H_5O)_2P(S)SC_6H_4-Cl(p)}$$

$$3.\quad (C_2H_5O)_2PSNa + (C_2H_5O)_2P(S)Cl \longrightarrow \underset{IV}{[(C_2H_5O)_2P(S)]_2} + NaCl$$

Die erste Reaktion im Schema ist eine bisher unbekannte Darstellungsmethode der *p*-Chlorbenzol-thiosulfonsäure-*p*-chlor-phenyl-ester. Um uns zu überzeugen, ob die Reaktionsgeschwindigkeit von 1 viel größer als diejenige von 2 bzw. 3 ist und ob für derartigen Verlauf, das nach der ersten Reaktion verbliebene O,O-Diäthyl-natrium-thiophosphit zuständig ist, wurde die Reaktion wiederholt, wobei die Reaktionspartner im Verhältnis 2 : 1 angewendet wurden.

Wie aus unseren Daten hervorgeht, verläuft in diesem Falle die Reaktion unter Bildung einer ca. doppelten Menge von *p*-Chlorbenzolthiosulfonsäure-*p*-chlorphenylester.

Um festzustellen ob die Reaktion 2 stattfinden kann, wurde O,O-Diäthyl-natrium-thiophosphit mit *p*-Chlorbenzolthiosulphonsäure-*p*-chlorphenylester versetzt. Es entstanden *p*-Chlorbenzolnatriumsulfinat und O,O-Diäthyl-S-(*p*-chlorphenyl)-dithiophosphat. Diese Reaktion ist eine interessante Thioarylierungsreaktion und eine neue Darstellungsmethode der O,O-Diäthyl-S-(aryl)-dithiophosphate. Sie wird von dem stark nukleophilen Natriumsalz der O,O-diäthylthiophosphorigen Säure hervorgerufen, die eine heterolytische Spaltung der polarisierten S-Bindung der *p*-Chlorbenzolthiosulfonsäure-*p*-chlorphenylester verursacht.

---

[9] J. Cymerman und J. B. Willis, *J. Chem. Soc.*, **1951**, 1332.

[10] A. D. Gross, Introduction to practical infrared spectroscopy 1. Aufl., Butterworths Sci. Publ. London, 1960, S. 72.

[11] L. Almasi, N. Şerban, E. Kolosy und Gh. Ilyés, *Studii şi Cercetări Chim.* (*Fil. Cluj*), **8**, 159 (1957).

[12] N. N. Melnikow, A. F. Grapow und K. D. Shwesowa-Shilowskaya, *Zhur. obshchei. Khim.*, **27**, 1905 (1957).

[13] L. Almasi, A. Hantz und L. Paskucz, *Chem. Ber.*, **95**, 1582 (1962).

[14] M. Bazlen und F. Scholtz, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **68**, 2045 (1935).

Neuerdings erschien ein Patent,[15] das eine ähnliche Darstellungsmethode der O,O-Diäthyl-S-(aryl)-dithiophosphate und zwar die Reaktion zwischen O,O-Diäthyl-natrium-thiophosphit und Diphenyl-disulfid beschreibt.

Die dritte Reaktion dieses Schemas ist eine Darstellungsmethode der Tetraalkyl-dithio-hypodiphosphate und ist von uns früher beschrieben worden.[3]

Alle diese experimentellen Angaben weisen darauf hin, daß die von uns vermuteten Reaktionen wirklich stattfinden.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

### 1. *Umsetzung von O,O-Diäthyl-natrium-thiophosphit mit p-Chlorbenzolschwefelchlorid*

In einem mit Thermometer, Rührer, Calciumchlorid-Rohr und Tropftrichter ausgestatteten Dreihalskolben werden 15 ccm absol. Benzol und 0,05 Mol O,O-Diäthyl-natrium-thiophosphit eingeführt. In die gekühlte Lösung wird unter Rühren, 0,05 Mol *p*-Chlorbenzolschwefelchlorid in 10 ccm absol. Benzol tropfenweise zugesetzt, wobei die Temperatur 10° nicht übersteigen soll. Anschließend rührt man das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur 1 Stde., nutscht ab (2,7 g NaCl) und entfernt das Lösungsmittel bei 20 Torr. Der Rückstand liefert in der Vakuumdestillation eine Hauptfraktion (12,4 g) Sdp. $_{0.2}128°$ $n_D^{20}$ 1,5742, $d_4^{20}$ 1,2578. Für $(C_2H_5O)_2P(S)SC_6H_4{-}Cl(p)$ Lit.[6] $n_D^{20}$ 1,5730, $d_4^{20}$ 1,2571. Für $(C_2H_5O)_2P(S)SC_6H_4{-}Cl(p)$ $MR_D$ *ber.* 77,85, $MR_D$ *gef.* 77,88.

### 2. *Umsetzung von O,O-Diäthyl-natrium-thiophosphit mit p-Chlorbenzolsulfinsäurechlorid (äquimolare Mengen)*

In einen wie oben ausgestatteten Dreihalskolben werden 17,6 g O,O-Diäthyl-natrium-thiophosphit und 25 ccm absol. Benzol eingeführt.

In die auf 6° abgekühlte Mischung werden unter Rühren 19,5 g *p*-Chlorbenzolsulfinsäurechlorid in 20 ccm absol. Benzol getropft, wobei die Temperatur 10° nicht übersteigen soll. Anschließend rührt man das Reaktionsgemisch 2 Stdn. bei Raumtemperatur, läßt 24 Stdn. stehen, fügt 50 ccm Benzol zu, wäscht mit 30 ccm Wasser, trennt die organische

---

[15] W. Lorenz und G. Schrader, Amer. Pat. 3,082, 240; *Chem. Abstr.*, **59**, 5077 (1963).

Schicht von der wäßrigen ab und entfernt nach dem Trocknen über Natriumsulfat das Benzol bei 20 Torr.

Aus dem Rückstand setzt nach Versetzen mit 100 ccm Petroläther und 24stündigem Stehen bei −10° eine weiße kristalline Verbindung (I) ab, die abgenutscht wird. Nachher wird das Petroläther bei 30 Torr entfernt (diese Operation wird 5—6mal wiederholt).

Das Filtrat (18,2 g), eine gelbe Flüssigkeit, liefert in der Vakuumdestillation 3 Fraktionen:

1. Sdp. $_{0,6}$48−49°, 1,4 g, $n_D^{20}$ 1,4690 (II)
2. Sdp. $_{0,6}$49−135°, 2,9 g, $n_D^{20}$ 1,4850
3. Sdp. $_{0,6}$135−155°, 13,2 g, $n_D^{20}$ 1,5670

Fraktion 1 (Verbindung II) setzt sich mit Natriumsalz des *p*-Brombenzolsulfonamids in kristallines *p*-Brombenzolsulfonamido-thiophosphorsäure-0,0-diäthylester um. Schmp. 114°. Lit [11] 114°. Misch.-Schmp. ohne Depression.

Fraktion 2 wurde nicht untersucht, sie ist höchstwahrscheinlich ein Gemisch der Fraktionen 1 und 3.

Die Fraktion 3 wurde unter Verwendung einer Silicagel-Säule (Länge 75 cm, ∅ 4 cm, für 1 g Substanz 200 g Silicagel, Lösungsmittel: Benzin (70−85°)) chromatographiert.

Die Trennungs- und Reinheitskontrolle der individuellen Verbindungen wird durch Dünnschichtchromatographie verfolgt (mit Silicagel beschichtete Glasplatten (2 × 7 cm), Schichtdicke des Absorbenten 0,3−0,5 mm, Laufmittel: Benzin. Indikator: 5% wäßrige Silbernitratlösung).

Wir erhalten die Verbindung III und IV.

Nach der Entfernung (im Vakuum) des Eluenten wurde Verbindung III bzw. IV einer Destillation unter vermindertem Druck unterworfen. Für III Sdp. $_{0,05}$118°, $n_D^{20}$ 1,5739, $d_4^{20}$ 1,2561. Für $(C_2H_5O)_2P(S)SC_6H_4Cl(p)$ in der Lit.[6] $n_D^{20}$ 1,5730, $d_4^{20}$ 1,2571, $MR_D$ *ber.* 77,85, $MR_D$ *gef.* 77,95. $C_{10}H_{14}ClO_2PS_2$ (296,8) *ber.* P 10,44, S 21,61; *gef.* P 10,51 S 21,64.

IR-Spektrum identisch mit dem für diese Verbindung angegebenen.[13]

Für die Verbindung IV Sdp. $_{0,2}$112°, $n_D^{20}$ 1,5070, $d_4^{20}$ 1,1625. In der Lit.[3] für $((C_2H_5O)_2P(S))_2$ $n_D^{20}$ 1,5080, $d_4^{20}$ 1,1639, $MR_D$ *ber.* 78,63, $MR_D$ *gef.* 78,41.

Den berechneten Molrefraktionen legten wir die von A. I. Vogel und Mitarb.[16] sowie R. Sayre[17] bestimmten und auf die *D*-Linie bezogenen Mittelwerte, der Bindungsrefraktionen zugrunde und nicht die Atomrefraktionen, da die Refraktion den Bindungselektronen und nicht den Atomen zuzuschreiben ist.

Verbindung I nach Umkristallisation aus Benzol mit Tierkohle (5,8 g) schmilzt bei 138°. In der Lit.[8] für *p*-Chlorphenylester- der *p*-Chlorbenzolsulfonthiosäure Schmp. 136−138°, Misch.-Schmp. ohne Depression.

Die wäßrige Schicht wird folgenderweise verarbeitet: das Wasser wird bei 10 Torr entfernt, den Rückstand mit Methylalkohol aufgenommen, wobei sich ein Teil löst. Der ungelöste Teil (NaCl) wird abgenutscht, der Methylalkohol bei 25 Torr entfernt und die zurückgebliebene weiße Substanz V folgenderweise identifiziert:

Sie gibt die für Natrium-aryl-sulfinate charakteristische Reaktion in Glyzerin mit Indigotin nach der in der Lit.[14] beschriebenen Methode.

---

[16] A. I. VOGEL, W. T. CRESSWELL, G. JEFFERY und J. LEICESTER, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 514.

[17] R. SAYRE, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 5438 (1958).

Die wäßrige Lösung der Substanz V wird mit konz. Salzsäure angesäuert, wobei eine weiße kristalline Verbindung ausfällt. Nach dem Trocknen in ätherischer Lösung über Natriumsulfat und Entfernung des Lösungsmittels: Schmp. 99–100°. Für *p*-Chlorbenzolsulfinsäure in der Lit.[18] Schmp. 100–102°. Misch.-Schmp. ohne Depression. Mit Eisen(III) chlorid liefert sie den charakteristischen gelbbraunen Niederschlag.

### 3. *Umsetzung von O,O-Diäthyl-natrium-thiophosphit mit p-Chlorbenzolsulfinsäurechlorid (im Verhältnis 1 : 2)*

Die Reaktion wird unter Verwendung von 8,8 g O,O-Diäthyl-natrium-thiophosphit und 19,5 g *p*-Chlorbenzolsulfinsäurechlorid in den gleichen Bedingungen wie oben ausgeführt. Es werden 10,1 g *p*-Chlorphenylester der *p*-Chlorbenzolthiosulfonsäure erhalten.

Das im Vakuum destillierende Gemisch (O,O-Diäthylchlor-thiophosphat, O,O-Diäthyl-S-(*p*-chlorphenyl)-dithiophosphat und Tetraäthyl-dithio-hypodiphosphat) beträgt 10,2 g.

Die Anwesenheit dieser Verbindungen im Gemisch wird durch Dünnschichtchromatographie bestätigt.

### 4. *Umsetzung von O,O-Diäthyl-natrium-thiophosphit mit p-Chlorphenylester der p-Chlorbenzolthiosulfonsäure*

In einem mit Rührer, Calciumchlorid-Rohr und Tropftrichter ausgestatteten Dreihalskolben werden 10 ccm abs. Benzol und 1,8 g O,O-Diäthyl-natrium-thiophosphit eingeführt. Unter Rühren wird die benzolische Lösung des *p*-Chlor-phenylesters der *p*-Chlorbenzolthiosulfonsäure zugetropft (3,2 g in 15 ccm abs. Benzol). Das Reaktionsgemisch wird bei Zimmertemperatur 16 Stdn. gerührt, der Niederschlag abgenutscht und das Lösungsmittel bei 40 Torr entfernt. Der Destillationsrückstand wird mit Petroläther aufgenommen, wobei der größte Teil in Lösung geht; die zurückgebliebene kristalline Substanz ist der nicht in Reaktion gegangene *p*-Chlorphenylester der *p*-Chlorbenzolthiosulfonsäure. Nach Entfernung des Petroläthers (60 Torr) wird der Rückstand unter vermindertem Druck destilliert: Sdp. $_{0,01}$110–111°, $n_D^{20}$ 1,5740, $d_4^{20}$ 1,2580. Für $(C_2H_5O)_2P(S)SC_6H_4{-}Cl(p)$ in der Lit.[6] $n_D^{20}$ 1,5730, $d_4^{20}$ 1,2571. Ausbeute 2 g reine Substanz.

Der nach Beendigung der Reaktion abgenutschte Niederschlag, wurde unter Anwendung derselben charakteristischen Reaktionen wie oben als Natrium-*p*-chlorbenzolsulfinat identifiziert.

[18] W. Davies, E. Swalow-Wood, *J. Chem. Soc.*, **1928**, 1122.

# TRAVAUX PARUS AUX ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

SILVIA IONESCU, **Reacţii chimice induse de radiaţiile ionizante** (Réactions chimiques produites par les radiations ionisantes), 271 p., 15 lei

C. D. NENIŢESCU, I. P. CANTUNIARI, I. G. DINULESCU, **Nomenclatura chimiei organice** (Nomenclature de la chimie organique), 96 p., 3,65 lei

G. A. RĂDULESCU, **Proprietăţile ţiţeiurilor romîneşti** (Propriétés des pétroles bruts roumains), 357 p. + 9 pl., 19,20 lei

I. REICHEL, **Tehnologia coloranţilor antrachinonici** (Technologie des colorants anthraquinoniques), 440 p. + 3 pl., 21,50 lei

* * * **Symposion über aktuelle Fragen der Chemie und Technologie des Zellstoffes** (Jassy 24.—27. September 1961), 627 p. + 4 pl., 39 lei

ILIE VASILESCU, **Enzimele** (Les enzymes), 429 p., 22,80 lei

CĂLIN ADRIAN VASILESCU, PERICLE SVORONOS, VICTOR PIMSNER, **Exploatarea raţională a gazelor naturale** (Exploitation rationnelle des gaz naturels), 367 p. + 7 pl., 26,40 lei

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

## TRAVAUX PARUS AUX ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

SILVIA IONESCU, [illegible] chimice [illegible] de radiațiile ionizante ([illegible] chimiques produites par les radiations ionisantes), 271 p., 12,15 lei

C. D. NENIȚESCU, I. P. CANTUNIARI, [illegible], Nomenclatura chimiei organice (Nomenclature de la chimie organique), [illegible] p., 8,00 lei

[illegible], Proprietățile [illegible] (Propriétés [illegible]), [illegible] p. + [illegible] pl., 10,20 lei

[illegible], Tehnologia [illegible] ([illegible]), [illegible] p. + 2 pl., 21,80 lei

* * *, Symposium über aktuelle Fragen der Chemie und Technologie der Zellstoffe [illegible] 24.–27. September 1957, [illegible] p. + 4 p., [illegible] lei

ILIE VASILESCU, [illegible] ([illegible]), [illegible] p., 22,50 lei

[illegible], PERICLE [illegible], VICTOR PIMSNER, Exploatarea rațională a gazelor naturale (L'exploitation rationnelle des gaz naturels), [illegible] p. + [illegible] p., [illegible] lei

PRINTED IN RUMANIA

12

## NOTICE TO THE AUTHORS

*Revue Roumaine de Chimie* publishes papers in chemistry in the following languages: English, French, Russian, German or Spanish. Authors are requested to submit papers, reviews, notes or short communications, which have not been previously published elsewhere. Manuscripts should be typewritten double spaced. Tables are to be submitted on separate pages. Diagrams must be drawn in Indian ink on transparent paper. Tables and illustrations will be numbered with Arabic figures and their number will be kept to a minimum; the same data must not be given in tables and in illustrations. Separate sheets with chemical formulas and with the captions must be included. References should be cited in the order of their apparition in the text; names of authors must be preceded by their initials; periodicals are to be abridged according to the international usage (cf. e.g. *Current Chemical Papers*). References are to be grouped at the end of the paper, although they will appear as footnotes. A summary of maximum 15 lines must precede the text.

A number of 75 free reprints will be supplied to the authors. The contents of the papers shall be the sole responsibility of the authors. Papers from Rumania and from abroad are taken into consideration.

All correspondence should be addressed to The Editor, Strada Dumbrava Roşie 23, Bucureşti 9, Rumania.

La « Revue Roumaine de Chimie » paraît 12 fois par an.

Le prix d'un abonnement est de 120 lei.

En Roumanie, les demandes d'abonnement peuvent être adressées aux offices postaux, aux agences de poste et aux facteurs.

Toute commande de l'étranger (fascicules ou abonnements) sera adressée à

CARTIMEX
Boîte postale 134—135
Bucarest
Roumanie

ou à ses représentants à l'étranger.

**Lei 12. –**

F1103

# REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

TOME 9
N° 3
Mars 1964

Rev. Roumaine Chim.

pp 161—252

EDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

## COMITÉ DE RÉDACTION

*Rédacteur en chef* :

C. D. NENIȚESCU, membre de l'Académie de la République Populaire Roumaine.

*Rédacteurs* :

A. T. BALABAN et V. E. SAHINI, membres correspondants de l'Académie de la République Populaire Roumaine.

*Collège de rédaction* :

CR. SIMIONESCU, membre de l'Académie de la République Populaire Roumaine ; EM. BRATU, M. IONESCU et CONST. GH. MACAROVICI, membres correspondants de l'Académie de la République Populaire Roumaine et Pr G. OSTROGOVICH.

Paraît 12 fois par an.

# REVUE ROUMAINE
# DE
# CHIMIE

(suite de *Revue de Chimie Acad. R.P.R.)*

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT
1663

---

Tome 9, N° 3 Mars 1964

---

Page

J. BRYNESTAD, K. GRJOTHEIM and C. KROHN, Theoretical treatment of equilibria in fused mixtures of reciprocal salt systems . . . . . . . . 163–175

RALUCA RIPAN et AL. DUCA, Le comportement en solution aqueuse des hétéropolycombinaisons avec du tungstène et du cobalt ($Co^{2+}$ et $Co^{3+}$). Etude polarographique et chromatographique sur papier . . . . . . . 177–189

C. CHIOTAN, I. ZAMFIR et M. SZABO, Une nouvelle méthode pour l'obtention du $^{35}S$ élémentaire . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 191–194

C. CHIOTAN, I. ZAMFIR et L. I. CIPLEA, Marquage au $^{35}S$ par échange isotopique des substances organiques à action antituberculeuse . . . . . 195–201

D. BÎRCĂ-GĂLĂȚEANU and CĂTĂLINA DEMETRESCU, Infrared spectra of some new cyanoacetylhydrazide derivatives . . . . . . . . . . . . 203–214

AL. SILBERG, ERICA HAMBURG, Z. FRENKEL et L. CORMOȘ, Contributions à l'étude des thiazols. VII. Etude comparative des spectres infrarouges de quelques dérivés thiazoliques di- et trisubstitués. . . . . . . . . . . 215–228

J. REICHEL und A. DEMIAN, Die Trennungskomponente in der Synthese organischer Farbstoffe. XX. Über die Wirksamkeit von Phenylendisazo-Mittelgruppen (Zusammenfassende Mitteilung) . . . . . . . . . . . 229–251

RÉDACTION: Str. Dumbrava Roșie 23, Bucarest 9, Roumanie

Revue Roumaine de Chimie, 9, 163 — 175 (1964)

# THEORETICAL TREATMENT OF EQUILIBRIA IN FUSED MIXTURES OF RECIPROCAL SALT SYSTEMS

J. BRYNESTAD, K. GRJOTHEIM and C. KROHN
Institute of Inorganic Chemistry, The Technical University of Norway, Trondheim,
NORWAY

*Received January 16, 1964**

A method for the calculation of the thermodynamic activity in molten reciprocal salt mixtures from the exchange equilibrium constants is discussed and demonstrated on the system NaCl — KCl — NaBr — KBr.

It is also pointed out that the necessary information for carrying out the calculation of the activity coefficients may be obtained in alternative ways, e. g. from phase diagrams or calorimetric measurements.

## I. INTRODUCTION

Today, fused salts find their applications in a wide number of fields, and include areas as diverse as fuel cells and high temperature nuclear reactors. Fused salts as a medium for electrowinning of metals like aluminium, magnesium, and sodium has been a most important method for almost hundred years, and at present even metals like titanium and plutonium are prepared by this method.

The elucidation of the constitution and structure of fused salts has been an intriguing problem since the days of Michael Faraday. There exists even today comparatively very little theoretical or experimental information on the thermodynamic properties of fused salt mixtures, in spite of the fact that they constitute the largest class of non-aqueous inorganic solvents. Only for few and simple mixtures of fused salts have thermodynamic properties been determined, although thermodynamic data are available for a large number of pure salts. This lack of knowledge can be attributed in part to the numerous experimental difficulties encountered in carrying out accurate physico-chemical measurements in fused salt systems, and also to the lack of knowledge in the theoretical treatment of the obtained data.

Historically, the recognition of fused salts as a class of highly ionic liquids may be traced back to the classic experiment of Faraday in 1833 which led to the establishment of the law of equivalent conductance.

---

* Based on a guest lecture given by professor Grjotheim on the 9th October 1963 at the Polytechnical Institute, Bucharest.

According to this model fused salts mixtures resemble the solid state in so far as they are built up of charged particles, cations and anions.

In classical thermodynamics no assumptions are introduced regarding the structure of the system, and it is not the object of a strict thermodynamic analysis to obtain information on the structure. The fact that the system consists of cations and anions is generally utilized to formulate the equations connecting thermodynamic functions and compositions in a simple way. Particularly in the region of dilute solution thermodynamic data may supply valuable information on the nature of the ion species present in a liquid mixture.

## II. CLASSIFICATION OF FUSED SALT MIXTURES

The various fused salt systems can be classified in the following manner without any knowledge of the physico-chemical properties of the systems (Table 1).

### *A. Symmetrical mixtures*

Mixtures of the $NaCl + KCl$ type, or shorter written (Na, K) Cl may be called *symmetrical binary mixtures*. The term *symmetrical* refers to the fact that the ions mixed have the same charge. The symmetrical mixtures contain either the same anion or the same cation as in the mixture $NaCl + NaBr + NaI$. Other examples are :

$$LiNO_3 + NaNO_3 + KNO_3,\ BaSO_4 + CaSO_4 + SrSO_4,\ CaO + CaS, \text{etc.}$$

### *B. Asymmetrical mixtures*

Mixtures like $NaCl + CaCl_2$, or $Na_2CO_3 + CaCO_3$, e.g. with ions of different charge structure, but with a single anion or single cation may be called *asymmetrical binary systems*. Other examples are :

$$Na_2CO_3 + CaCO_3,\ NaNO_3 + Ca(NO_3)_2, \text{etc.}$$

### *C. Symmetrical reciprocal mixtures*

Mixtures like $NaCl + KBr$, mixtures of both different anions and different cations, have in the literature been referred to as "reciprocal salt pairs". In the treatment of systems with more than two salts, it seems more adequate to use the denotation *symmetrical reciprocal salt mixtures*. "Symmetrical" then again refers to mixtures of salts with similar charge structures.

### *D. Asymmetrical reciprocal mixtures*

Mixtures of salts with different charge structures and with different anions and cations, e.g. $NaCl + CaBr_2$, may then accordingly be denoted *asymmetrical reciprocal salt mixtures.*

The various types of mixtures are grouped in Table 1. As can be seen from the table the degree of complexity in the chemistry of these fused salt systems may be expected to increase from *A* to *D*. The major part of thermodynamic studies on fused salt mixtures have been carried out on the first two classes. In the following we will mainly discuss reciprocal salt mixtures and demonstrate an approach for deriving expressions for the activity of a single salt component in any molten mixture.

*Table 1*

**Classification of fused salt mixtures**

| | |
|---|---|
| *A*. Symmetrical binary mixtures : | $NaCl-NaBr$<br>$NaCl-KCl$<br>$CaO-CaS$<br>$BaSO_4-CaSO_4$ |
| *B*. Asymmetrical binary mixtures : | $NaCl-CaCl_2$<br>$Na_2CO_3-CaCO_3$<br>$NaCl-Na_2SO_4$ |
| *C*. Symmetrical reciprocal salt mixtures : | $NaCl-KBr$<br>$BaO-CaS-MgSO_4$ |
| *D*. Asymmetrical reciprocal salt mixtures : | $NaCl-CaBr_2$<br>$Na_2SO_4-CaCO_3-BaCl_2$ |

## III. DERIVATION OF ACTIVITIES IN FUSED SYMMETRICAL RECIPROCAL SALT MIXTURES

We will consider a molten mixture of the ions ($Na^+$, $K^+$, $Cl^-$, $Br^-$) as a representative example of these systems. This notation of ions is chosen for convenience of index writing only. The equations derived are representative for this type of molten salt mixtures.

The system consists of four different ions, and mixtures covering the whole composition range can be made by adding together the four salts : NaCl, NaBr, KCl, KBr. It may be noted that a mixture of a given composition can be made up by an infinite number of different combinations of the given salts. Hence the number of moles, or mole fractions, of any salt in the fused mixture is indeterminate.

In a thermodynamic sense the number of components is defined as the minimum number of constituents necessary to describe the analytical composition of the system. The constituents may be chosen arbitrarily as long as their respective amounts can be varied independently.

Revue Roumaine de Chimie, 9, 163 — 175 (1964)

As an example let us consider a mixture of $n_{Na^+}$ moles of $Na^+$, $n_{K^+}$ moles of $K^+$, $n_{Cl^-}$ moles of $Cl^-$, and $n_{Br^-}$ moles of $Br^-$ ions. Because of the electroneutrality restriction

$$n_{Na^+} + n_{K^+} = n_{Cl^-} + n_{Br^-}$$

this system has only three independent constituents.

The most convenient set of components may be chosen in each particular case, although the quantity of some formal component may actually be negative.

However, our main interest is not how to make the mixture, but to gain knowledge of the partial molar quantities for each component. These we find by differentiating the property in question, say the free enthalpy (Gibbs free energy), with respect to the composition. An extensive thermodynamic function like the free enthalpy may be expressed as a sum of terms, one for each component

$$G = \sum_i n_i \bar{G}_i . \tag{1}$$

Here $n_i$ is the quantity of the component in moles, and $\bar{G}_i = (\partial G/\partial n_i)_{n_j, P, T}$. As shown above the set of components may be chosen in a number of ways, but the expression (1) is valid for any choice.

By definition we have :

$$\bar{G}_i - G_i^0 = RT \ln a_i \tag{2}$$

where $G_i^0$ is the molar free enthalpy in the standard state. In equilibria involving fused salts, the standard state is most conveniently selected as the pure fused salts at the given temperature, and for the gaseous components as that at 1 atm. pressure.

The activity of some component in the mixture is of course independent of how the choice of components in the system is made. If the component in question is, e.g. sodium chloride, then the differentiation aims at how the free enthalpy of the mixture is changed when an infinitesimal amount of NaCl is added. (This is of course a well-defined physical process, no matter how the actual fused mixture is made).

The concept of the ideal solution is important in a thermodynamic treatment of this sort. *The activity coefficient $\gamma$ is defined in connection with our definition of the ideal solution.*

The Russian Temkin[1] was the first to present a definition of activities and the ideal solution based on the concept of the complete ionization of molten salts. Temkin's model can be summarized as follows :

*a*) The entropy of mixing is entirely configurational.

*b*) There are two sets of positions in the molten salt, one for the cations and the other for the anions.

*c*) The cations and anions are randomly distributed over the cation and anion positions, respectively, regardless of the magnitude of the charges.

---

[1] H. TEMKIN, *Acta Physicochim.*, **20**, 411 (1945).

Using Temkin's definition, the composition of a system may conveniently be described by the ionic fractions :

$$N_{\mathrm{Na^+}} = \frac{n_{\mathrm{Na^+}}}{n_{\mathrm{Na^+}} + n_{\mathrm{K^+}}}, \text{ and } N_{\mathrm{Cl^-}} = \frac{n_{\mathrm{Cl^-}}}{n_{\mathrm{Cl^-}} + n_{\mathrm{Br^-}}} \tag{3}$$

where the $N$'s are the ionic fractions and the $n$'s are the molar amounts of the respective ions in the mixture.

In the actual system there are four activity coefficients of interest, namely $\gamma_{\mathrm{NaCl}}$, $\gamma_{\mathrm{KCl}}$, $\gamma_{\mathrm{NaBr}}$, and $\gamma_{\mathrm{KBr}}$. In the following, a thermodynamic expression relating to the activity coefficients will be derived. Further, the experimental information necessary to effect this calculation will be discussed.

The molar amounts of NaCl, NaBr, and KBr are chosen as the concentration parameters of the ternary system NaCl—NaBr—KCl—KBr.

Four independent thermodynamic equations are imperative to calculate these unknown quantities.

The first equation combining the activity coefficients is the Gibbs-Duhem equation :

$$n_{\mathrm{NaCl}} \,\mathrm{dln}\, \gamma_{\mathrm{NaCl}} + n_{\mathrm{NaBr}} \,\mathrm{dln}\, \gamma_{\mathrm{NaBr}} + n_{\mathrm{KBr}} \,\mathrm{dln}\, \gamma_{\mathrm{KBr}} = 0. \tag{4}$$

On introducing the ionic fractions one obtains,

$$N_{\mathrm{Cl^-}} \,\mathrm{dln}\, \gamma_{\mathrm{NaCl}} + (N_{\mathrm{Na^+}} - N_{\mathrm{Cl^-}}) \,\mathrm{dln}\, \gamma_{\mathrm{NaBr}} + N_{\mathrm{K^+}} \,\mathrm{dln}\, \gamma_{\mathrm{KBr}} = 0. \tag{5}$$

Next, the following cation exchange equilibria will be considered :

$$\mathrm{NaCl(l) + K(g) = KCl(l) + Na(g)} \tag{I}$$

$$\mathrm{NaBr(l) + K(g) = KBr(l) + Na(g).} \tag{II}$$

The standard free enthalpy for these reactions, $\Delta G^0_{\mathrm{Cl}}$ and $\Delta G^0_{\mathrm{Br}}$, respectively, can be obtained from data tabulated in the literature.

The equilibrium constant for reaction I is given by

$$\mathrm{K_{Cl}} = \left[\frac{a_{\mathrm{KCl}} \cdot p_{\mathrm{Na}}}{a_{\mathrm{NaCl}} \cdot p_{\mathrm{K}}}\right]. \tag{6}$$

The activities are according to Temkin replaced by terms of the following form :

$$a_{\mathrm{NaCl}} = N_{\mathrm{Na^+}} \cdot N_{\mathrm{Cl^-}} \cdot \gamma_{\mathrm{NaCl}} \tag{7}$$

which gives

$$\mathrm{K_{Cl}} = \frac{\gamma_{\mathrm{KCl}}}{\gamma_{\mathrm{NaCl}}} \cdot \left[\frac{N_{\mathrm{K^+}} \cdot p_{\mathrm{Na}}}{N_{\mathrm{Na^+}} \cdot p_{\mathrm{K}}}\right]. \tag{8}$$

From the thermodynamic relationship

$$\Delta G^0_{\mathrm{Cl}} = - RT \ln \mathrm{K_{Cl}} \tag{9}$$

it follows that

$$\ln \frac{\gamma_{\mathrm{KCl}}}{\gamma_{\mathrm{NaCl}}} + \varphi_1 = -\frac{\Delta G^0_{\mathrm{Cl}}}{RT} \tag{10 a}$$

where

$$\varphi_1 = \ln\left[\frac{N_{\mathrm{K^+}} \cdot p_{\mathrm{Na}}}{N_{\mathrm{Na^+}} \cdot p_{\mathrm{K}}}\right]$$

is called the stoichiometric equilibrium function.

Similarly, for reaction II :

$$\ln \frac{\gamma_{\mathrm{KBr}}}{\gamma_{\mathrm{NaBr}}} + \varphi_1 = -\frac{\Delta G^0_{\mathrm{Br}}}{RT}. \tag{10 b}$$

An expression for the stoichiometric equilibrium function $\varphi_1$ in the ternary mixed system can be obtained by multiplying (10 a) with $N_{\mathrm{Cl^-}}$ and (10 b) with $N_{\mathrm{Br^-}}$ :

$$\varphi_1 = -\frac{1}{RT}(N_{\mathrm{Cl^-}}\,\Delta G^0_{\mathrm{Cl}} + N_{\mathrm{Br^-}}\,\Delta G^0_{\mathrm{Br}}) - N_{\mathrm{Cl^-}} \ln\left(\frac{\gamma_{\mathrm{KCl}}}{\gamma_{\mathrm{NaCl}}}\right) - N_{\mathrm{Br^-}} \ln\left(\frac{\gamma_{\mathrm{KBr}}}{\gamma_{\mathrm{NaBr}}}\right). \tag{10 c}$$

If the activity coefficients mutually cancelled each other, then $\varphi_1$ would be a linear function of $N_{\mathrm{Cl^-}}$.

For the corresponding anion exchange reactions in the mixture :

$$\mathrm{NaCl(l)} + \frac{1}{2}\,\mathrm{Br_2(g)} = \mathrm{NaBr(l)} + \frac{1}{2}\,\mathrm{Cl_2(g)} \tag{III}$$

$$\mathrm{KCl(l)} + \frac{1}{2}\,\mathrm{Br_2(g)} = \mathrm{KBr(l)} + \frac{1}{2}\,\mathrm{Cl_2(g)} \tag{IV}$$

one obtains in a corresponding way :

$$\ln \frac{\gamma_{\mathrm{NaBr}}}{\gamma_{\mathrm{NaCl}}} + \varphi_2 = -\frac{\Delta G^0_{\mathrm{Na}}}{RT} \tag{11 a}$$

$$\ln \frac{\gamma_{\mathrm{KBr}}}{\gamma_{\mathrm{KCl}}} + \varphi_2 = -\frac{\Delta G^0_{\mathrm{K}}}{RT} \tag{11 b}$$

where

$$\varphi_2 = \ln\left[\frac{N_{\mathrm{Br^-}} \cdot p^{1/2}_{\mathrm{Cl_2}}}{N_{\mathrm{Cl^-}} \cdot p^{1/2}_{\mathrm{Br_2}}}\right].$$

Analogous to Eq. (10 c) one may write

$$\varphi_2 = -\frac{1}{RT}(N_{\mathrm{Na^+}}\,\Delta G^0_{\mathrm{Na}} + N_{\mathrm{K^+}}\,\Delta G^0_{\mathrm{K}}) - N_{\mathrm{Na^+}} \ln \frac{\gamma_{\mathrm{NaBr}}}{\gamma_{\mathrm{NaCl}}} - N_{\mathrm{K^+}} \ln \frac{\gamma_{\mathrm{KBr}}}{\gamma_{\mathrm{KCl}}}. \tag{11 c}$$

The simplified form without the activity coefficient terms of eq. (10 c) has been derived by Flood and Muan[2] by another method, and the general equation

$$RT\,\varphi = \sum_i N_i\,\Delta G_i^0$$

is known as "Flood's equation" for exchange equilibria in molten salts.

Many experimental equilibrium data for reactions in molten salts and slags have been treated as exchange equilibria, [2-6] and "Flood's equation" has turned out to be a good approximation in many cases. This might be due to the mutual cancelling of the activity coefficient terms.

It can be easily shown that a mutual cancelling of the activity coefficient terms in (10 c) implies that the binary systems NaCl—KCl and NaBr—KBr are ideal, and similarly must the binary systems NaCl—NaBr and KCl—KBr be ideal if the activity coefficient terms in (11 c) cancel each other. This will certainly not be the case in most systems. "Flood's equation" may, however, be a reasonable approximation if $\frac{1}{RT}\,\Sigma N_i\,\Delta G_i^0$ is great compared to the activity coefficient terms. Whether or not this is so, can be established from a consideration of the properties of the binary systems in question.

For example, if $\left|\frac{\Delta G^0_{\text{Cl}}}{RT}\right| \gg \left|\ln\frac{\gamma_{\text{KCl}}}{\gamma_{\text{NaCl}}}\right|_{\max}$ for the system NaCl — KCl

and $\left|\frac{\Delta G^0_{\text{Br}}}{RT}\right| \gg \left|\ln\frac{\gamma_{\text{KBr}}}{\gamma_{\text{NaBr}}}\right|_{\max}$ for the system KCl—KBr.

"Flood's equation" will most probably be a reasonable approximation for $\varphi_1$ in the ternary system.

Finally consider the reaction between the symmetrical reciprocal salt pairs :

$$\text{NaCl(l)} + \text{KBr(l)} = \text{NaBr(l)} + \text{KCl(l)}. \qquad \text{V}$$

The standard free enthalpy for this reaction, $\Delta G^0_{\text{ex}}$, also can be obtained from tabulated data.

At equilibrium,

$$\mu_{\text{NaCl}} + \mu_{\text{KBr}} = \mu_{\text{NaBr}} + \mu_{\text{KCl}} \qquad (12)$$

and

$$-\ln\gamma_{\text{NaCl}} - \ln\gamma_{\text{KBr}} + \ln\gamma_{\text{NaBr}} + \ln\gamma_{\text{KCl}} = -\frac{\Delta G^0_{\text{ex}}}{RT}\,. \qquad (13)$$

Note that the relationship

$$10\text{ a} - 10\text{ b} = 11\text{ a} - 11\text{ b} = 13$$

---

[2] H. FLOOD and A. MUAN, *Acta Chem. Scand.*, **4**, 364 (1950).

[3] K. GRJOTHEIM, *J. Metals*, **4**, 1173 (1952).

[4] — *J. Iron Steel Inst.*, **178**, 354 (1954).

[5] K. GRJOTHEIM and J. TOGURI, *Trans. AIME*, 403 (1959).

[6] E. W. DEWING and F. D. RICHARDSON, *J. Iron Steel Inst.*, **194**, 446 (1960).

or

$$\Delta G^0_{Na} - \Delta G^0_{K} = \Delta G^0_{Cl} - \Delta G^0_{Br} = \Delta G^0_{ex}$$

is valid. (In this actual example $\Delta G^0_{ex} > 0$, which can be expected as the combination of the two larger and the two smaller ions represent the lowest lattice energy of the system).

The equations 5; 10 a + 10 b, 11 a + 11 b, and 13 represent a system of four equations involving the unknown $\gamma_{NaCl}$, $\gamma_{NaBr}$, $\gamma_{KCl}$, and $\gamma_{KBr}$. Solving for these unknowns, for example, consider the activity coefficient of sodium chloride in the mixture, an expression of the following type is obtained,

$$d\ln \gamma_{NaCl} = N_{K^+}\, d\varphi_1 + N_{Br^-}\, d\varphi_2 \tag{14}$$

where the φ's are the stoichiometric equilibrium functions for the anion and cation exchange respectively:

$$\varphi_1 = \ln\left[\frac{N_{K^+}\cdot p_{Na}}{N_{Na^+}\cdot p_K}\right]$$

and

$$\varphi_2 = \ln\left[\frac{N_{Br^-}\cdot p^{1/2}_{Cl_2}}{N_{Cl^-}\cdot p^{1/2}_{Br_2}}\right]$$

with $N_{Br^-}$ and $N_{K^+}$ chosen as the independent variables which determine the composition of any mixture in the system. For a further mathematical treatment it is convenient to use the abbreviated symbols

$$N_{K^+} = x$$

and

$$N_{Br^-} = y.$$

In principle it is possible to determine the ratio $p_{Na}/p_K$ in the gas phase in equilibrium with the molten ionic mixture ($Na^+$, $K^+$, $Br^-$, $Cl^-$) for any concentration in the system except at $x = 0$ or $x = 1$. At any other concentrations $\varphi_1$ is experimentally determinable. Therefore the function $\varphi_1\ (x, y)$ will be single-valued and continuous. By extrapolating the experimental values, it is also possible to obtain the values of this function for the concentrations $(0, y)$ and $(1, y)$.

Corresponding arguments can be given for $\varphi_2$, which also turns out to be a single-valued, continuous function for the same two variables. $\varphi_2\ (x, 0)$ and $\varphi_2\ (x, 1)$ can be obtained by extrapolating the experimental data. Thus $\ln \gamma_{NaCl}$ is a single-valued, continuous function of the two variables and existing in the intervals

$$0 \leqslant y \leqslant 1, \text{ and } 0 \leqslant x \leqslant 1.$$

Hence the right side of equation (14) will be a total differential, and the value of $\gamma_{NaCl}$ will be independent of the path of integration. Therefore the integration path selected should be the most convenient one from an experimental point of view. For example, to obtain $\gamma_{NaCl}$ for an arbitrary concentration $(x_1, y_1)$, the following integration path might, at constant temperature and pressure, be chosen,

$$y = 0 \text{ from } (0,\ 0) \text{ to } (x_1,\ 0)$$
$$x = x_1 \text{ from } (x_1,\ 0) \text{ to } (x_1,\ y_1).$$

This corresponds to the integration path $r \to s \to q$ on the Figure 1.

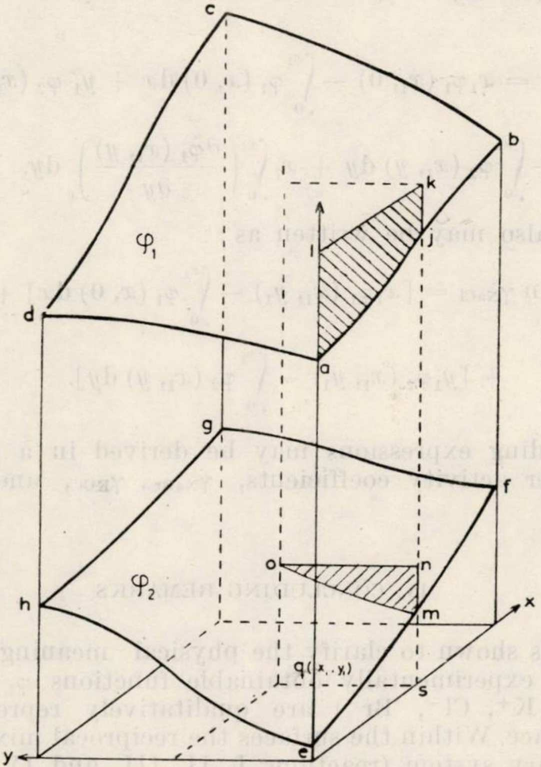


Fig. 1. — Graphical representation of the two functions $\varphi_1$ and $\varphi_2$.

Equation (14) then may be rewritten :

$$\mathrm{d}\ln \gamma_{NaCl} = x\mathrm{d}\varphi_1 + y\mathrm{d}\varphi_2 = x\left[\left(\frac{\partial \varphi_1}{\partial x}\right)_y \mathrm{d}x + \left(\frac{\partial \varphi_1}{\partial y}\right)_x \mathrm{d}y\right] +$$
$$+ y\left[\left(\frac{\partial \varphi_2}{\partial x}\right)_y \mathrm{d}x + \left(\frac{\partial \varphi_2}{\partial y}\right)_x \mathrm{d}y\right].$$

A step-wise integration then gives :

$$r \to s : y = 0,\ \mathrm{d}y = 0$$

$$(\Delta\ln \gamma_{NaCl})_{r-s} = \int_0^{x_1} x\left(\frac{\partial \varphi_1}{\partial x}\right)_y \mathrm{d}x = x_1\varphi_1(x_1,\ 0) - \int_0^{x_1} \varphi_1(x_1,\ 0)\,\mathrm{d}x$$

$s \rightarrow q: x = x_1, \, \mathrm{d}x = 0$

$$(\Delta \ln \gamma_{\mathrm{NaCl}})_{s-q} = \int_0^{y_1} x_1 \left( \frac{\partial \varphi_1 (x_1, y)}{\partial y} \right)_x \mathrm{d}y + \int_0^{y_1} y \left( \frac{\partial \varphi_2 (x_1, y)}{\partial y} \right)_x \mathrm{d}y =$$

$$= x_1 \int_0^{y_1} \left( \frac{\partial \varphi_1 (x_1, y)}{\partial y} \right)_x \mathrm{d}y + y_1 \varphi_2 (x_1, y_1) - \int_0^{y_1} \varphi_2 (x_1, y) \, \mathrm{d}y.$$

Hence,

$$\ln \gamma_{\mathrm{NaCl}} = x_1 \varphi_1 (x_1, 0) - \int_0^{x_1} \varphi_1 (x, 0) \, \mathrm{d}x + y_1 \varphi_2 (x_1, y_1) -$$

$$- \int_0^{y_1} \varphi_2 (x_1, y) \, \mathrm{d}y + x_1 \int_0^{y_1} \left( \frac{\partial \varphi_1 (x_1, y)}{\partial y} \right)_x \mathrm{d}y. \tag{15}$$

Equation (15) also may be written as :

$$\ln \gamma_{\mathrm{NaCl}} = [x_1 \varphi_1 (x_1, y_1) - \int_0^{x_1} \varphi_1 (x, 0) \, \mathrm{d}x] +$$

$$+ [y_1 \varphi_2 (x_1, y_1) - \int_0^{y_1} \varphi_2 (x_1, y) \, \mathrm{d}y]. \tag{16}$$

Corresponding expressions may be derived in a similar way for the three other activity coefficients, $\gamma_{\mathrm{NaBr}}$, $\gamma_{\mathrm{KCl}}$, and $\gamma_{\mathrm{KBr}}$ in this system.

## IV. CONCLUDING REMARKS

Figure 1 is shown to clarify the physical meaning of the formula (16). Here the experimentally obtainable functions $\varphi_1$ and $\varphi_2$ for the system ($\mathrm{Na^+}$, $\mathrm{K^+}$, $\mathrm{Cl^-}$, $\mathrm{Br^-}$) are qualitatively represented by two surfaces in a space. Within the surfaces the reciprocal mixture is regarded as a quasi-binary system (reactions I, II, III, and IV).

The function

$$\varphi_1 = \ln \left[ \frac{N_{\mathrm{K^+}}}{N_{\mathrm{Na^+}}} \cdot \frac{p_{\mathrm{Na}}}{p_{\mathrm{K}}} \right]$$

can be described in space by the surface *a b c d*. Similarly, the function

$$\varphi_2 = \ln \left[ \frac{N_{\mathrm{Br^-}}}{N_{\mathrm{Cl^-}}} \left( \frac{p_{\mathrm{Cl_2}}}{p_{\mathrm{Br_2}}} \right)^{1/2} \right]$$

is described by the surface *e f g h*.

The symmetrical binary systems NaCl+KCl, NaBr+KBr, NaBr+NaCl, and KCl+KBr are represented by the lines *ab*, *cd*, *eh*, and *fg* respectively.

The four first numerical links of equation (16) are represented by the following areas :

$$(rslk - rsja) + (qsno - qsmo).$$

It is thus possible to calculate the activity coefficient of each salt at any concentration when the functions $\varphi_1$ and $\varphi_2$ are known over the whole concentration range. From the experimental data analytical functions for the integrands may be found, or the integrals may be obtained by graphical or numerical methods.

In general, information on anion exchange equilibria are the least difficult to obtain experimentally. An alternative form of equation (15) therefore will be given, rendering only the function $\varphi_2$, corresponding to the anion-exchange equilibria, to be determined over the whole composition range.

It follows immediately from equation (14) that

$$\left(\frac{\partial \varphi_1}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial \varphi_2}{\partial x}\right)_y .$$

Equation (15) then may be rewritten as

$$\ln \gamma_{\mathrm{NaCl}} = x_1 \varphi_1 (x_1, 0) - \int_0^{x_1} \varphi_1 (x, 0)\, \mathrm{d}x + y_1 \varphi_2 (x_1, y_1) - \\ - \int_0^{y_1} \varphi_2 (x_1, y)\, \mathrm{d}y + x_1 \int_0^{y_1} \left( \frac{\partial \varphi_2 (x_1, y)}{\partial x} \right)_y \mathrm{d}y. \qquad (17)$$

Expressed by $N_{\mathrm{Na}^+}$ and $N_{\mathrm{Cl}^-}$ as the concentration parameters, the activity coefficient for an arbitrary concentration $N^*_{\mathrm{Na}^+}$, $N^*_{\mathrm{Cl}^-}$ is

$$\ln \gamma_{\mathrm{NaCl}} = (1 - N^*_{\mathrm{Na}})\, \varphi_1 (N^*_{\mathrm{Na}}, 0) - \int_1^{N^*_{\mathrm{Na}}} \varphi_1 (N_{\mathrm{Na}}, 0)\, \mathrm{d}N_{\mathrm{Na}} + \\ + (1 - N^*_{\mathrm{Na}}) \int_1^{N^*_{\mathrm{Cl}}} \left( \frac{\partial \varphi_2 (N^*_{\mathrm{Na}}, N_{\mathrm{Cl}})}{\partial N_{\mathrm{Na}}} \right)_{N_{\mathrm{Cl}}} \mathrm{d}N_{\mathrm{Cl}} \;+ \\ + (1 - N^*_{\mathrm{Cl}})\, \varphi_2 (N^*_{\mathrm{Na}}, N^*_{\mathrm{Cl}}) - \int_1^{N^*_{\mathrm{Cl}}} \varphi_2 (N^*_{\mathrm{Na}}, N_{\mathrm{Cl}})\, \mathrm{d}N_{\mathrm{Cl}} . \qquad (18)$$

As seen from equation (18) it is possible to calculate the activity coefficient for each salt at any concentration when the function $\varphi_2$ for the anion exchange is known over the whole concentration range for the reciprocal salt mixture and the $\varphi_1$ for the cation exchange for the symmetrical binary systems.

A few points will be emphasized regarding this method, where exchange equilibria are utilized for obtaining the activities in reciprocal salt mixtures. In the cation exchange equilibria, a second phase as a gas mixture is not a requisite. A metal alloy could be used as well. In the example given above, instead of the gaseous phase, an alloy of K and Na dissolved in a large excess of a sufficient noble metal, as an inert third component, might be used. If gas mixtures are utilized, ideal behaviour might be assumed. For the alloys, however, the activities of the dissolved species in the metallic phase ought to be known.

It should be mentioned that the experimental determinations will be more problematic if dissolution of the gases and particularly of the molten metals in the molten salts occurs.

## V. ALTERNATIVE WAYS OF OBTAINING INFORMATION

As the cation exchange equilibria experimentally are difficult to study, the question arises whether alternative ways of obtaining information on these exchange reactions exist.

It seems possible to obtain information from phase diagrams. A rewriting of equation (18) will clarify this point. Since

$$\mathrm{d}\varphi_1 = -\,\mathrm{d}\ln\left(\frac{\gamma_{\mathrm{KCl}}}{\gamma_{\mathrm{NaCl}}}\right) \tag{19}$$

one may write equation (15):

$$\ln\gamma_{\mathrm{NaCl}} = -\,x_1\ln\left(\frac{\gamma_{\mathrm{KCl}}}{\gamma_{\mathrm{NaCl}}}\right)_{(x_1,\,0)} + \int_0^{x_1}\ln\left(\frac{\gamma_{\mathrm{KCl}}}{\gamma_{\mathrm{NaCl}}}\right)\mathrm{d}x\, + \\ + x_1\int_0^{y_1}\left(\frac{\partial\varphi_2(x_1\, y)}{\partial x}\right)\mathrm{d}y + \varphi_2\,(x_1, y_1) - \int_0^{y_1}\varphi_2(x_1, y)\,\mathrm{d}y. \tag{20}$$

The term $\gamma_{\mathrm{KCl}}/\gamma_{\mathrm{NaCl}}$ may be determined, anyway approximately, from the phase diagram NaCl—KCl. This requires, however, knowledge of the activities in the solid state, as this phase diagram exhibits a solid solubility. From other systems, where no solid solubility occurs, a corresponding activity coefficient ratio may be calculated directly from the phase diagram. In such systems, however, the partial molar quantities $\overline{\Delta H}_i$ and $\overline{\Delta S}_i$ of each component can, in principle, be determined separately by calorimetric measurements.

The method outlined should be useful for ionic systems, and particularly for systems which are not too far from Temkin's ideal model. This seems to be the case for ionic mixtures where the cations do not differ very much with respect to size and charge.

So far, however, experimental data having sufficient accuracies are not available.

## VI. ACTIVITY COEFFICIENTS IN ASYMMETRICAL RECIPROCAL SALT MIXTURES

The treatment of these mixtures is identical to that of the symmetrical reciprocal salt mixtures. As an example consider the hypothetical system of a molten mixture of the ions, $Na^+$, $Ca^{2+}$, $Cl^-$, $O^{2-}$. For a mixture of ions of different valency it is most convenient to use the molar equivalent ionic fractions (4, 7) as concentration parameter, e.g.

$$N'_{\mathrm{Na}^+} = \frac{n_{\mathrm{Na}^+}}{n_{\mathrm{Na}^+} + 2n_{\mathrm{Ca}^{2+}}} \tag{21 a}$$

$$N'_{\mathrm{Cl}^-} = \frac{n_{\mathrm{Cl}^-}}{n_{\mathrm{Cl}^-} + 2n_{\mathrm{O}^{2-}}}\cdot \tag{21 b}$$

With these parameters as independent variables of the system, the following expression for the activity coefficient of NaCl is obtained from

*a*) the Gibbs-Duhem equation
*b*) the cation exchange reactions
*c*) the anion exchange reactions

$$\begin{aligned}\ln \gamma_{\mathrm{NaCl}} = \frac{1}{2}\,[(1 - N'^{*}_{\mathrm{Na}^+})\,\varphi_1(N'^{*}_{\mathrm{Na}^+}, \mathrm{O}) - \int_1^{N'^{*}_{\mathrm{Na}^+}} \varphi_1(N'_{\mathrm{Na}^+}, \mathrm{O})\,\mathrm{d}N'_{\mathrm{Na}^+} + \\ + (1 - N'^{*}_{\mathrm{Cl}^-})\,\varphi_2(N'^{*}_{\mathrm{Na}^+}, N'^{*}_{\mathrm{Cl}^-}) - \int_1^{N'^{*}_{\mathrm{Cl}^-}} \varphi_2(N'^{*}_{\mathrm{Na}^+}, N'_{\mathrm{Cl}^-})\,\mathrm{d}N'_{\mathrm{Cl}^-}] + \\ + (1 - N'^{*}_{\mathrm{Na}^+}) \int_1^{N'^{*}_{\mathrm{Cl}^-}} \left(\frac{\partial \varphi_2}{\partial N'_{\mathrm{Na}^+}}\right)_{N'_{\mathrm{Cl}^-}} \mathrm{d}N'_{\mathrm{Cl}^-}\end{aligned} \tag{22}$$

where

$$\varphi_1 = \ln \frac{N_{\mathrm{Ca}^{2+}} \cdot p^2_{\mathrm{Na}}}{N^2_{\mathrm{Na}^+} \cdot p_{\mathrm{Ca}}}$$

and

$$\varphi_2 = \ln \frac{N_{\mathrm{O}^{2-}} \cdot p_{\mathrm{Cl}_2}}{N^2_{\mathrm{Cl}^-} \cdot p^{1/2}_{\mathrm{O}_2}}\cdot$$

## VII. APPLICATIONS OF THE DERIVED FORMULAE

The general formulae somewhat simplified have previously been utilized by Flood et al. [2,7] for the calculation of activities in some slag systems. The formulae for the cation exchange have been applied for describing the distribution of manganese between molten iron and fused $FeO-MnO-SiO_2$ slags, and there is an excellent agreement between calculated values[3] and the activity measurements by Bell, Murad and Carter [8].

Flood et al. [7] also have applied the general formulae on a slag system investigated by Taylor and Chipman [9] on the activity of iron oxide in slags of different composition. Here again an agreement between measured and calculated activity coefficients is established.

---

[7] H. FLOOD, T. FÖRLAND and K. GRJOTHEIM, *Z. anorg. Chem.*, **276**, 289 (1954).

[8] H. B. BELL, J. B. MURAD and P. T. CARTER, *J. Metals*, **4**, 7 (1952).

[9] C. R. TAYLOR and J. CHIPMAN, *Tech. Publ. Amer. Inst. Min. Engrs.*, 1499 (1942).

Revue Roumaine de Chimie, 9, 163 — 175 (1964)

Revue Roumaine de Chimie, 9, 177—189 (1964)

# LE COMPORTEMENT EN SOLUTION AQUEUSE DES HÉTÉROPOLYCOMBINAISONS AVEC DU TUNGSTÈNE ET DU COBALT ($Co^{2+}$ ET $Co^{3+}$)

## *Etude polarographique et chromatographique sur papier**

RALUCA RIPAN et AL. DUCA

Institut de Chimie de l'Académie de la R.P.R. – Filiale de Cluj

*Reçu le 18 janvier 1964*

On a étudié le comportement en solution aqueuse des hétéropolycombinaisons (h.p.c.) binucléaires $[Co_2^{2+} W_{12}O_{42}]^{8-}$ (I), $[Co^{2+} \cdot Co^{3+} \cdot W_{12}O_{42}]^{7-}$ (II) et mononucléaires $[Co^{2+} \cdot W_{12}O_{40}]^{6-}$ (IV), $[Co^{3+} \cdot W_{12}O_{40}]^{5-}$ (V) par comparaison aux h.p.c. aux ions centraux métalloïdiques du type $[R^{n} \cdot W_{12}O_{40}]^{(8-n)-}$ (VI) ($R=H_2$, B, Si, P) au moyen de la polarographie dérivée, de la polarographie des amalgames, des réductions électro-chimiques et de la chromatographie sur papier.

On discute les résultats obtenus. On apporte trois arguments expérimentaux nouveaux en faveur de l'existence des combinaisons binucléaires en solution aqueuse.

On confirme la réversibilité du processus oxydo-réducteur formulé par L. Baker et Th. P. McCutcheon et on signale que la transformation des combinaisons binucléaires en mononucléaires est irréversible.

En 1962, L. Baker et collab.[1-3] communiquaient de nouvelles données relatives aux 5 h.p.c. qu'ils formulaient de la manière suivante :

$$\text{I. } [Co^{2+}O_6 \cdot Co^{2+}O_4 \cdot W_{12}O_{32+n}H_{2n}]^{8-}$$
$$\text{II. } [Co^{2+}O_6 \cdot Co^{3+}O_4 \cdot W_{12}O_{32+n}H_{2n}]^{7-}$$
$$\text{III. } [Co^{2+}O_6 \cdot Si^{4+}O_4 \cdot W_{12}O_{32+n}H_{2n}]^{6-}$$
$$\text{IV. } [Co^{2+}O_4 \cdot W_{12}O_{36}]^{6-}$$
$$\text{V. } [Co^{3+}O_4 \cdot W_{12}O_{36}]^{5-}$$

---

* Travail présenté au Congrès International de Chimie des Combinaisons complexes (Londres, juillet 1963).

[1] L. C. W. BAKER et collab., Comm. présentée au Congrès Internat. de Stockholm, 1962.

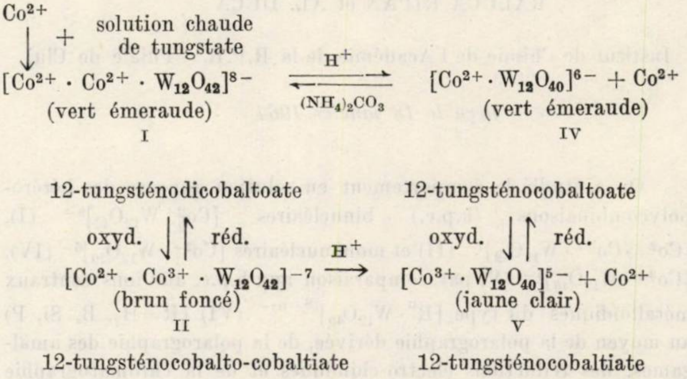
[2] L. C. W. BAKER et TH. P. MCCUTCHEON, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 4503 (1956).

[3] L. C. W. BAKER et V. E. SIMMONS, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 4744 (1959).

*A l'état cristallin*, on montre que l'unité structurale fondamentale de ces combinaisons est la structure « Keggin ». Dans le cas des combinaisons binucléaires, le cobalt oxydable se trouve dans le tétraèdre central, tandis que le cobalt non oxydable se trouve dans une position octaédrique, à la périphérie.

Les *combinaisons binucléaires* sont des polymères infinis tridimensionnels, liés par $CoO_6$ et des ponts d'oxygène.

L. Baker et Th. P. McCutcheon [2] donnent le schéma suivant :



$$\begin{tikzcd}[column sep=huge] Co^{2+} \arrow[d, "+\ \text{solution chaude de tungstate}"] & \\ \begin{array}{c}[Co^{2+}\cdot Co^{2+}\cdot W_{12}O_{42}]^{8-}\\ \text{(vert émeraude)}\\ \text{I}\\ \text{12-tungsténodicobaltoate}\end{array} \arrow[r, shift left, "H^+"] \arrow[d, shift right, "\text{oxyd.}"'] & \begin{array}{c}[Co^{2+}\cdot W_{12}O_{40}]^{6-} + Co^{2+}\\ \text{(vert émeraude)}\\ \text{IV}\\ \text{12-tungsténocobaltoate}\end{array} \arrow[l, shift left, "(NH_4)_2CO_3"] \arrow[d, shift right, "\text{oxyd.}"'] \\ \begin{array}{c}[Co^{2+}\cdot Co^{3+}\cdot W_{12}O_{42}]^{-7}\\ \text{(brun foncé)}\\ \text{II}\\ \text{12-tungsténocobalto-cobaltiate}\end{array} \arrow[r, "H^+"] \arrow[u, shift right, "\text{réd.}"'] & \begin{array}{c}[Co^{3+}\cdot W_{12}O_{40}]^{5-} + Co^{2+}\\ \text{(jaune clair)}\\ \text{V}\\ \text{12-tungsténocobaltiate}\end{array} \arrow[u, shift right, "\text{réd.}"'] \end{tikzcd}$$

Le *processus de transfert électronique* peut être représenté schématiquement de la façon suivante [4] :

$$Co^{3+}-O-W^{6+}-O-Co^{2+} \rightleftharpoons Co^{3+}-O-W^{5+}-O-Co^{3+} \rightleftharpoons$$
$$\rightleftharpoons Co^{2+}-O-W^{6+}-O-Co^{3+}$$

Y. Shimura et R. Tschuchida, [4] par l'étude des spectres d'absorption en lumière visible et ultra-violette, ont démontré que l'ion central de cobalt ($Co^{2+}$ ou $Co^{3+}$) est tétracoordiné.

L'échange isotopique dans les cobalti-6-molybdates et 2-cobalto-12-tungstates avec du Co-60 radioactif et quelques comportements en solution aqueuse ont été poursuivis par R. Ripan, Gh. Marcu, I. Haiduc et I. Todoruţ. [5-7]

Afin de compléter les données en solution aqueuse relatives aux h.p.c., nous avons abordé une étude polarographique et chromatographique des h.p.c. aussi avec des ions centraux métalliques, notamment avec du cobalt ($Co^{2+}$ ou $Co^{3+}$). Ces h.p.c. présentent un intérêt tout particulier du point de vue de la théorie de la coordination et elles ont un large domaine d'applicabilité.

---

[4] Y. Shimura et R. Tschuchida, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **30**, 502 (1957).

[5] R. Ripan, Gh. Marcu et I. Haiduc, *Studia univ. Babeş-Bolyai, Ser. Chemia*, **1**, 71 (1960).

[6] I. Haiduc, *Studia univ. Babeş-Bolyai, Ser. Chemia*, **1**, 77 (1960).

[7] R. Ripan et I. Todoruţ, *Studii şi Cercetări Chim. (Fil. Cluj)*, **13** (1963).

## 1. LA POLAROGRAPHIE DÉRIVÉE DES H.P.C.

a) *Les polarogrammes des h.p.c. mononucléaires* avec des ions centraux métalliques: $[Co_2^{2+} \cdot W_{12}O_{40}]^{6-}$ et $[Co^{3+} \cdot W_{12}O_{40}]^{5-}$ dans des solutions diluées et concentrées sont analogues à ceux des h.p.c. dans lesquelles l'ion central est un métalloïde, de la forme générale : $[R^n \cdot W_{12}O_{40}]^{(8-n)-}$ ($R = H_2$, B, Si, P). Dans tous ces cas on relève l'existence du dodécatungstate dans les molécules de ces combinaisons, respectivement la coordination 4 de l'ion central. [8-13]

Les polarogrammes de ces h.p.c. sont représentés dans la figure 1.

b) *Les polarogrammes des h.p.c. binucléaires :*

$[Co_2^{2+} . W_{12}O_{42}]^{8-}$ et $[Co^{2+} . Co^{3+} . W_{12}O_{42}]^{7-}$, dans des solutions diluées ($c = 10^{-3} - 10^{-4}$ M), obtenues en particulier par dissolution à froid, diffèrent des h.p.c. mononucléaires en ce qu'elles sont plus proches du paratungstate, $[HW_6O_{21}]^{5-}$. Le fait que la forme dodécatungstate de la molécule des h.p.c. binucléaires n'est pas mise en évidence (et sa mise en évidence seulement après décomposition) correspondrait à une compensation électronique intramoléculaire entre le groupement dodécatungstate et le groupement paratungstate.

Les polarogrammes de ces h.p.c. sont représentés dans la figure 2.

Lorsqu'on concentre les solutions des h.p.c. binucléaires jusqu'à $10^{-2} - 10^{-1}$ M (sur bain-marie), il apparaît une onde entre $-0{,}6$ et $-0{,}7$ V, qui est caractéristique pour la forme dodécatungstate. [8-13] L'apparition de cette onde signale la décomposition des h.p.c. binucléaires et le passage de celles-ci en h.p.c. mononucléaires. Pour les mêmes concentration et pH, l'onde correspondant à la forme dodécatungstique des h.p.c. mononucléaires ($h_1$) — obtenue par la dissolution des cristaux synthétisés — est plus grande que celle des h.p.c. binucléaires ($h_2$). Le rapport $100\ h_2/h_1$ représente le pourcentage de la décomposition moyenne approximative des h.p.c. binucléaires.

---

[8] P. Souchay, Proceedings of the Ist International Polarographic Congress in Prague, Part I, 1950, 327.

[9] R. Ripan, A. Duca et N. Calu, *Studii și Cercetări Chim.* (*Fil. Cluj*), **11**, 222 (1960).

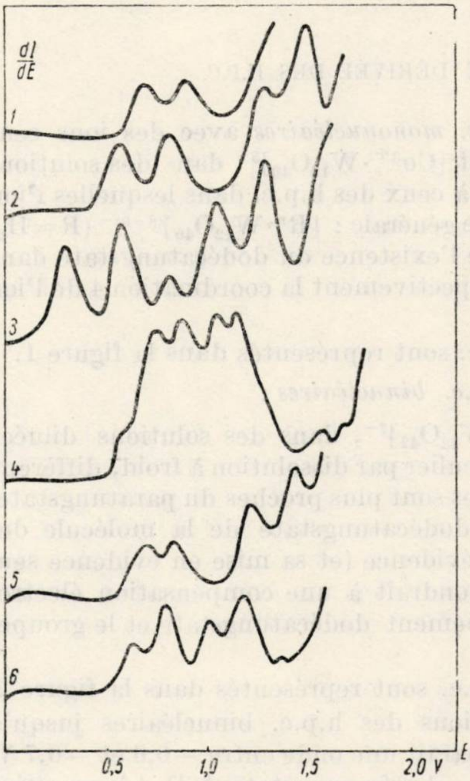
[10] R. Ripan, A. Duca et N. Calu, *Studii și Cercetări Chim.* (*Fil. Cluj*), **11**, 207 (1960).

[11] R. Ripan, A. Duca et M. Pușcașu, *Studii și Cercetări Chim.* (*Fil. Cluj*), **12**, 209 (1961).

[12] R. Ripan, A. Duca, M. Pușcașu et D. Stănescu, *Bull. Soc. chim. France*, **1961**, 765.

[13] R. Ripan et N. Calu, *Studia Univ. Babeș-Bolyai, Ser. Chemia*, **1**, 45 (1961).

Dans la figure 3 sont reportés les polarogrammes d'une solution d'h.p.c. binucléaires $[Co_2^{2+} \cdot W_{12}O_{42}]^{8-}$ (*1*) en comparaison avec la même solution diluée 20 fois et ramenée à la concentration initiale sur bain-marie (*2*).



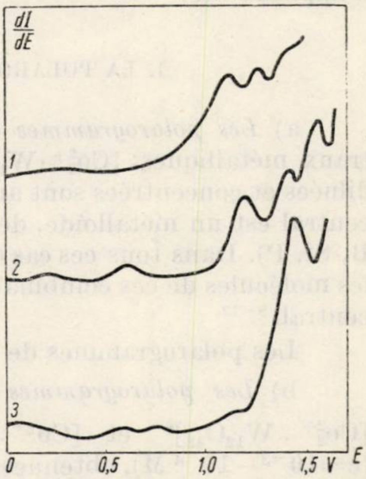


Fig. 2. — *1.* $[Co^{2+}O_6 \cdot W_{12}O_{32} \cdot Co^{2+}O_4]^{8-}$ ; *2.* $[Co^{2+}O_6 \cdot W_{12}O_{32} \cdot Co^{3+}O_4]^{7-}$ ; *3.* $[HW_6O_{21}]^{5-}$.

← Fig. 1. — *1.* $[H_2W_{12}O_{40}]^{6-}$ ; *2.* $[B \cdot W_{12}O_{40}]^{5-}$ ; *3.* $[Si \cdot W_{12}O_{40}]^{4-}$ ; *4.* $[P \cdot W_{12}O_{40}]^{3-}$ ; *5.* $[Co^{2+} \cdot W_{12}O_{40}]^{6-}$ ; *6.* $[Co^{3+} \cdot W_{12}O_{40}]^{5-}$.

Le domaine optimum de stabilité des h.p.c. binucléaires se confirme par voie polarographique entre $pH = 6{,}5$ et $7{,}5$. A $pH > 7{,}5$ le cobalt de l'ion complexe commence à précipiter et à $pH < 6$ les combinaisons binucléaires passent en combinaisons mononucléaires. Les combinaisons mononucléaires sont stables dans un domaine large de pH (1 — 11).

Il est bien connu que la forme dodécatungstique est stabilisée par $(H_3O)^+$. En présence de ces ions, les combinaisons binucléaires passent en combinaisons mononucléaires, selon le schéma donné par L. Baker et Th. P. McCutcheon, [2] complété comme suit :

$$[Co_2^{2+} \cdot W_{12}O_{42}]^{8-} \xrightarrow{4(H_3O)^+} [Co^{2+} \cdot W_{12}O_{40}]^{6-} + Co^{2+} + 6H_2O \qquad (1)$$

$$[Co^{2+} \cdot Co^{3+} \cdot W_{12}O_{42}]^{7-} \xrightarrow{4(H_3O)^+} [Co^{3+} \cdot W_{12}O_{40}]^{5-} + Co^{2+} + 6H_2O \qquad (2)$$

La confirmation polarographique du passage des combinaisons binucléaires en combinaisons mononucléaires, en solutions aqueuses acidulées, est consignée dans la figure 4.

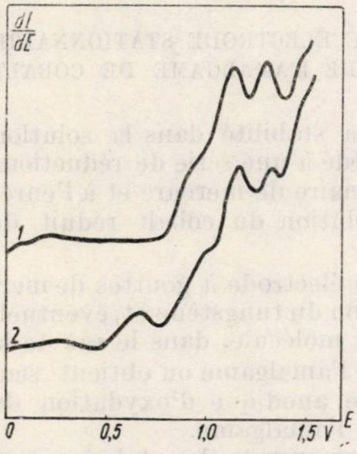


Fig. 3. — *1.* $[Co_2^{2+} \cdot W_{12}O_{42}]^{8-}$, $10^{-3}$ M (1 ml + 4 ml NaCl∼N); *2.* $(1\ ml \xrightarrow[dil.]{} 20\ ml \xrightarrow[conc.]{} 1\ ml)$ $[Co_2^{2+} \cdot W_{12}O_{42}]^{8-}$(1 ml + 4 ml NaCl ∼ N).

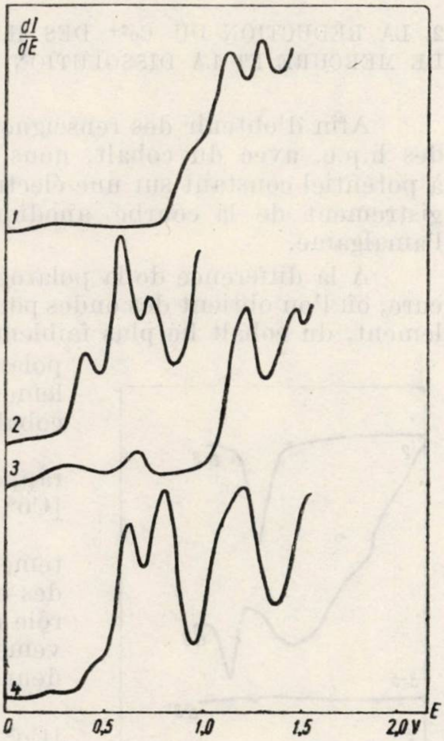


Fig. 4. — *1.* $[Co_2^{2+} \cdot W_{12}O_{42}]^{8-}$, pH ∼ 6,5 ; →
*2.* $[Co_2^{2+} \cdot W_{12}O_{42}]^{8-}$, pH ∼ 2 ;
*3.* $[Co^{2+} \cdot Co^{3+} \cdot W_{12}O_{42}]^{7-}$, pH ∼ 6,5 ;
*4.* $[Co^{2+} \cdot Co^{3+} \cdot W_{12}O_{42}]^{7-}$, pH ∼ 2.

Pour la stabilisation des h.p.c. binucléaires — dans des solutions aqueuses — nous avons essayé d'additionner un excès de $Co^{2+}$. Si à une solution contenant des ions de $Co^{2+}$ on ajoute des cristaux de $[Co_2^{2+}.W_{12}O_{42}]^{8-}$, ceux-ci se dissolvent très peu (même sur bain-marie), formant un aggloméré de consistance élastique du type du caoutchouc. Ce comportement témoigne du caractère polymère des h.p.c. binucléaires.

La forme des polarogrammes, la position et la hauteur des ondes (pour la même concentration et le même pH) sont spécifiques pour chacune des 4 h.p.c., permettant en même temps de les identifier par la méthode polarographique. Les ondes polarographiques représentent la réduction partielle du tungstène dans la molécule des h.p.c. et, éventuellement, du cobalt lié plus faiblement, périphériquement, dans la molécule.

Les polarogrammes ont été enregistrés à l'aide d'un polarographe Orion type 7-77-4/b. Les valeurs des potentiels sont données par rapport à l'électrode saturée de calomel (E.S.C.). Les déterminations ont été effectuées à la température $t = 24°-25°C$ (et à 50°C). L'oxygène a été éliminé de la solution avec hydrogène ou azote. Caractéristiques de la capillaire $m^{2/3} \cdot t^{1/6} = 2{,}90$.

## 2. LA RÉDUCTION DU $Co^{2+}$ DES H.P.C. SUR UNE ÉLECTRODE STATIONNAIRE DE MERCURE ET LA DISSOLUTION ANODIQUE DE L'AMALGAME DE COBALT

Afin d'obtenir des renseignements sur la stabilité dans la solution des h.p.c. avec du cobalt, nous avons procédé à une série de réductions à potentiel constant sur une électrode stationnaire de mercure et à l'enregistrement de la courbe anodique de dissolution du cobalt réduit de l'amalgame.

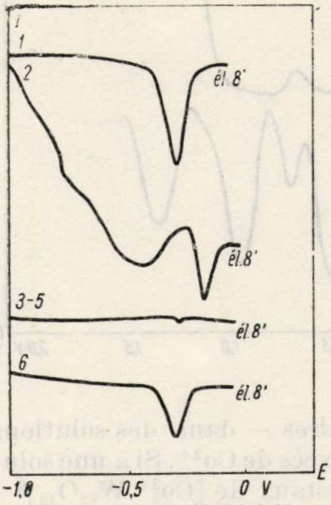


Fig. 5. — *1.* $[Co(OH_2)_6]Cl_2$ ;
*2.* $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ ;
*3.* $[Co^{2+} \cdot W_{12}O_{40}]^{6-}$ ;
*4.* $[Co^{3+} \cdot W_{12}O_{40}]^{5-}$ ;
*5.* $[Co^{2+} \cdot Co^{3+} \cdot W_{12}O_{42}]^{7-}$ ;
*6.* $[Co_2^{2+} \cdot W_{12}O_{42}]^{8-}$.

A la différence de la polarographie avec électrode à gouttes de mercure, où l'on obtient des ondes pour la réduction du tungstène et, éventuellement, du cobalt lié plus faiblement dans la molécule, dans le cas de la polarographie de l'amalgame on obtient seulement la courbe anodique d'oxydation du cobalt réduit de l'amalgame.

Les polarogrammes des 4 h.p.c., par rapport à ceux des $[Co^{2+}(OH_2)_6]Cl_2$ et $[Co^{3+}(NH_3)_6]Cl_3$, sont reportés sur la figure 5.

De ces polarogrammes résulte très nettement *la force de la liaison* Co—O, Co—N des combinaisons étudiées, de même que le rôle de la valence de l'ion central (respectivement la structure électronique et la grandeur du rayon ionique).

Dans les h.p.c. mononucléaires $[Co^{2+} \cdot W_{12}O_{40}]^{6-}$, $[Co^{3+} \cdot W_{12}O_{40}]^{5-}$ et dans les h.p.c. binucléaires $[Co^{2+} \cdot Co^{3+} \cdot W_{12}O_{42}]^{7-}$ le cobalt ne se réduit pas sur l'électrode stationnaire de mercure, dans nos conditions pratiques. Dans l'h.p.c. binucléaire $[Co_2^{2+} \cdot W_{12}O_{42}]^{8-}$ il se réduit un ion de cobalt de la molécule.

La polarographie des amalgames de cobalt, obtenus par la réduction du cobalt des h.p.c. sur une électrode stationnaire de mercure, démontre la stabilité réduite des h.p.c. binucléaires à l'ion central $Co^{2+}$ et le passage de cette combinaison à la combinaison mononucléaire. Par ailleurs, cette méthode confirme la stabilité plus grande des h.p.c. binucléaires à l'ion central $Co^{3+}$. En d'autres termes, la stabilisation de la forme dodécatungstique par l'ion central $Co^{3+}$ tétracoordiné provoque aussi une fixation plus forte de l'ion de $Co^{2+}$ plus périphérique, hexacoordiné.

Les réductions ont été effectuées en solution de $Na_2SO_4$ ou NaCl ~ N, sur une électrode stationnaire de mercure (∅ = 3 mm), à −1,0 V pendant 3 à 20 minutes, $S = 4.10^{-7}$ A/mm.

## 3. LA RÉDUCTION PAR VOIE ÉLECTROCHIMIQUE DES H.P.C. AVEC DU COBALT

Des essais de réductions par voie électrochimique, effectués sur des solutions de $[Co_2^{2+} \cdot W_{12}O_{42}]^{8-}$ (suivis du contrôle par voies polarographique et chromatographique) a résulté la possibilité de déplacer l'équilibre vers l'h.p.c. mononucléaire $[Co^{2+} \cdot W_{12}O_{40}]^{6-}$, par la réduction de l'ion $Co^{2+}$, lié plus faiblement dans la molécule. Pratiquement, le pH du système ne se modifie pas après l'électrolyse. Parallèlement à la réduction du $Co^{2+}$ précipite aussi une petite partie du tungstène réduit.

Les réductions électrochimiques ont été effectuées à 6 V, 0,04—**0,6** A, pendant 1 à 30 minutes, sur cathode de mercure (∅ = 2 cm) et anode de platine (S = 4 cm²).

Sur la figure 6 est reporté le polarogramme des h.p.c. binucléaires $[Co_2^{2+} \cdot W_{12}O_{42}]^{8-}$ $6.10^{-3}$ M, pH ~ 6,5 dans du $Na_2SO_4$, avant (*1*) et après (*2*) l'électrolyse (6 V ; 0,5—0,6 A ; 10′).

Les systèmes réduits par voie électrochimique ont été étudiés par voies polarographique et chromatographique en comparaison avec les mêmes systèmes avant la réduction. Les taches chromatographiques éluées ont été soumises à une interprétation polarographique quantitative. Les taches du point de départ correspondent au rapport W : Co = 12, respectivement pour la combinaison mononucléaire $[Co^{2+} \cdot W_{12}O_{40}]^{6-}$.

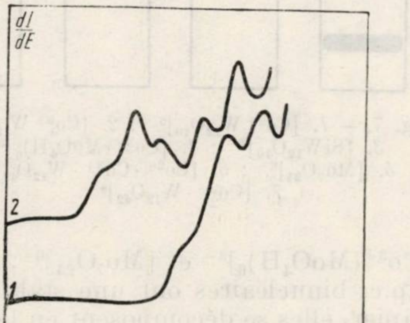


Fig. 6. — *1.* $[Co_2^{2+} \cdot W_{12}O_{42}]^{8-}$ $6.10^{-3}$ M, avant l'électrolyse ; *2.* $[Co_2^{2+} \cdot W_{12}O_{42}]^{8-}$ $6.10^{-3}$ M, après l'électrolyse.

Des solutions de l'h.p.c. binucléaire $[Co_2^{2+} \cdot W_{12}O_{42}]^{8-}$, de différentes concentrations, 50% environ du cobalt se réduit, ce qui correspondrait à l'ion de cobalt pour une molécule. Dans ce cas, la solution devrait contenir, après l'électrolyse, seulement des molécules d'h.p.c. mononucléaires $[Co^{2+} \cdot W_{12}O_{40}]^{6-}$. Les solutions chromatographiées — après l'électrolyse — révèlent seulement un pourcentage de 50 à 80% de $[Co^{2+} \cdot W_{12}O_{40}]^{6-}$, qui demeurent au point de départ, tandis que les autres 50 à 20% sont des produits de décomposition qui migrent de front avec le solvant (le développant). D'après les résultats quantitatifs obtenus, il faut admettre que, parallèlement à la réduction de l'ion de $Co^{2+}$ périphérique de la molécule des h.p.c. binucléaires, les combinaisons mononucléaires obtenues sont plus labilisées et que, dans ces conditions, elles se décomposent dans une proportion de 20 à 50%.

Dans les mêmes conditions pratiques d'électrolyse, l'h.p.c. mononucléaire $[Co^{2+} \cdot W_{12}O_{40}]^{6-}$ est stable et $[Co^{2+} \cdot Co^{3+} . W_{12}O_{42}]^{7-}$ se réduit à $[Co_2^{2+} \cdot W_{12}O_{42}]^{8-}$ passant ensuite en $[Co^{2+} \cdot W_{12}O_{40}]^{6-}$.

### 4. LA CHROMATOGRAPHIE SUR PAPIER DES H.P.C. AVEC DU COBALT

Lorsqu'on procède à la chromatographie ascendante sur papier (Whatman N° 1 et 3), en solution saturée de NaCl, les h.p.c. aux ions centraux métalloïdes, de la formule générale $[R^n \cdot W_{12}O_{40}]^{(8-n)-}$ ($R = H_2, B, Si, P$), demeurent au point de départ et peuvent être séparées des autres formes dans lesquelles le rapport $W : R < 12$, ainsi que nous l'avons montré dans nos études précédentes.[14-19]

*a*) Les h.p.c. mononucléaires $[Co^{2+} \cdot W_{12}O_{40}]^{6-}$ et $[Co^{3+} \cdot W_{12}O_{40}]^{5-}$ restent également au point de départ et présentent de ce point de vue aussi une analogie avec les h.p.c. où l'ion central est un métalloïde.

*b*) Les h.p.c. binucléaires, obtenues par la dissolution des combinaisons à froid (température de la chambre) dans de l'eau distillée, de $pH = 6-7$, migrent de front avec le solvant. Comparativement avec $[Co^{3+}(MoO_4H)_6]^{3-}$ et $[Mo_7O_{24}]^{6-}$, on en déduit qu'en solution aqueuse les h.p.c. binucléaires ont une stabilité réduite et, par chromatographie sur papier, elles se décomposent en leurs composants où le degré de condensation du tungstène $x < 6$.

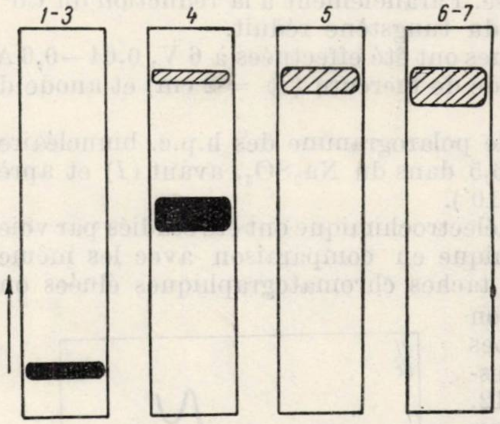


Fig. 7. — *1.* $[Co^{2+}W_{12}O_{40}]^{6-}$ ; *2.* $[Co^{3+}W_{12}O_{40}]^{5-}$ ; *3.* $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$ ; *4.* $[Co^{3+}(MoO_4H)_6]^{3-}$ ; *5.* $[Mo_7O_{24}]^{6-}$ ; *6.* $[Co^{2+} \cdot Co^{3+} \cdot W_{12}O_{42}]^{7-}$ ; *7.* $[Co_2^{2+} \cdot W_{12}O_{42}]^{8-}$.

Les chromatogrammes (en solution saturée de NaCl, sur papier Whatman N° 3) des h.p.c. mononucléaires et binucléaires, en comparaison avec $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$, $[Co^{3+}(MoO_4H)_6]^{3-}$, $[Mo_7O_{24}]^{6-}$, sont donnés dans la figure 7.

---

[14] R. Ripan, A. Duca, R. Paladi, D. Stănescu et A. Mager, *Naturwiss.*, **15**, 421 (1957) ; *Bull. Soc. chim. France*, **1958**, 1507.

[15] R. Ripan, A. Duca, R. Paladi, D. Stănescu et A. Mager, *Bull. Soc. chim. France*, **1958**, 1514.

[16] R. Ripan, A. Duca et D. Stănescu, *Bull. Soc. chim. France*, **1959**, 569.

[17] R. Ripan, A. Duca et D. Stănescu, *Bull. Soc. chim. France*, **1959**, 1984.

[18] R. Ripan, A. Duca et M. Puşcaşu, *Bull. Soc. chim. France*, **1961**, 773.

[19] R. Ripan, A. Duca et D. Stănescu, *Bull. Soc. chim. France*, **1961**, 778.

*c*) Les h.p.c. binucléaires en solutions aqueuses, obtenues par concentration à chaud sur bain-marie ($10^{-3}$ —$10^{-1}$ M, pH~6) migrent en grande partie (70—80%) de front avec le solvant, et le reste (30—20%) demeure au point de départ. La combinaison qui reste au point de départ correspond à l'h.p.c. mononucléaire $[Co^{2+} \cdot W_{12}O_{40}]^{6-}$, tandis que la partie supérieure correspond aux produits de décomposition des h.p.c. binucléaires et mononucléaires.

*d*) Les combinaisons des taches supérieures, obtenues par chromatographie des h.p.c. binucléaires, éluées, diluées 20 fois, concentrées au volume initial sur bain-marie, sont de nouveau chromatographiées. Cette fois, les chromatogrammes mettent en évidence un équilibre entre la combinaison mononucléaire (25%), qui reste au point de départ, et les produits de décomposition (75%), qui migrent de front avec le développant.

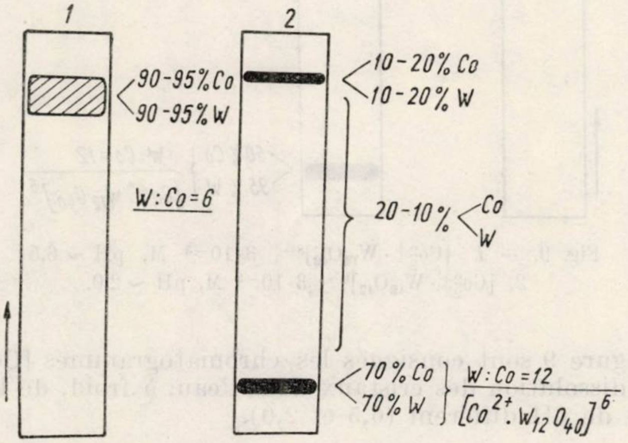


Fig. 8. — *1*. $[Co_2^{2+} \cdot W_{12}O_{42}]^{8-}$, 3—6·$10^{-3}$ M, avant l'électrolyse, *2*. $[Co_2^{2+} \cdot W_{12}O_{42}]^{8-}$, 3—6·$10^{-3}$ M, après l'électrolyse (6 V, 0,6 A, 10').

*e*) Une preuve de l'existence en solution aqueuse des molécules binucléaires et de la non-équivalence des deux ions de cobalt pourrait être fournie aussi par le déplacement de l'équilibre vers la combinaison mononucléaire, par l'électrolyse, suivant le schéma :

$$[Co^{2+}O_6 \cdot W_{12}O_{32} \cdot Co^{2+}O_4]^{8-} \xrightarrow{+2e-} [Co^{2+}O_4 \cdot W_{12}O_{36}]^{6-} + Co \qquad (3)$$

Par l'électrolyse, le pH du système ne se modifie pas ; il se réduit un ion de cobalt de la molécule.

Les chromatogrammes d'une solution de $[Co_2^{2+} \cdot W_{12}O_{42}]^{8-}$ avant (*1*) et après l'électrolyse (*2*) sont donnés dans la figure 8.

*f*) Le déplacement de l'équilibre à partir des h.p.c. binucléaires vers les h.p.c. mononucléaires (schémas (1) et (2)) sous l'action des ions de $(H_3O)^+$ peut être mis en évidence nettement par la chromatographie sur papier.

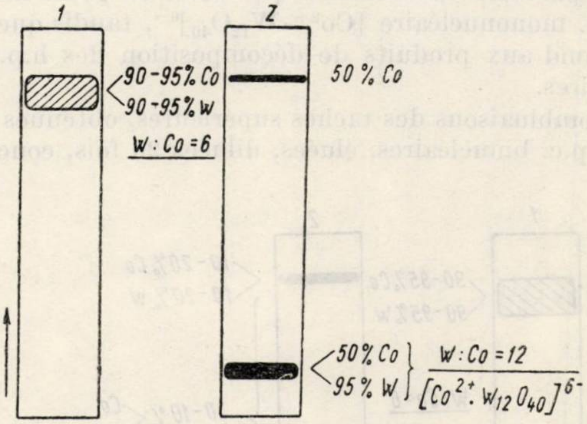


Fig. 9. — *1.* $[Co_2^{2+} \cdot W_{12}O_{42}]^{8-}$, $3 \cdot 10^{-3}$ M, pH ~ 6,5; *2.* $[Co_2^{2+} \cdot W_{12}O_{42}]^{8-}$, $3 \cdot 10^{-3}$ M, pH ~ 2,0.

A la figure 9 sont consignés les chromatogrammes $[Co_2^{2+} . W_{12}O_{42}]^{8-}$ obtenus par dissolution des cristaux dans l'eau, à froid, de la même concentration et de pH différent (6,5 et 2,0).

## 5. DISCUSSION DES RÉSULTATS OBTENUS

*Les combinaisons mononucléaires* $[Co^{2+} \cdot W_{12}O_{40}]^{6-}$ et $[Co^{3+} \cdot W_{12}O_{40}]^{5-}$, à l'état solide, ayant une structure analogue à celle des h.p.c. du type $[R^n . W_{12}O_{40}]^{(8-n)-}$ ($R = H_2$, B, Si, P), doivent présenter aussi en solution un comportement similaire.

Les déterminations par voies polarographique et chromatographique sur papier confirment ce fait. On déduit en outre qu'en solution aqueuse, les h.p.c. mononucléaires avec des ions centraux de cobalt ont une structure analogue à celle à l'état solide.

Selon L. Baker et collab.,[1-3] les h.p.c. binucléaires $[Co^{2+}O_6 . W_{12}O_{32} . Co^{2+}O_4]^{8-}$ et $[Co^{2+}O_6 . W_{12}O_{32} \cdot Co^{3+}O_4]^{7-}$ ont comme unité structurale fondamentale la structure « Keggin » avec le cobalt oxydable dans le tétraèdre central et le cobalt non oxydable dans une position octaédrique à la périphérie.

En solutions aqueuses, lorsque l'h.p.c. binucléaire se décompose, la structure « Keggin » doit se conserver (à cause de la grande stabilité) à la suite de la perte de l'ion de $Co^{2+}$ de la position octaédrique à la périphérie de la molécule, qui est liée plus faiblement.

L'apparition dans la solution des ions mononucléaires (que la polarographie et la chromatographie peuvent facilement mettre en évidence) indique la décomposition des h.p.c. binucléaires. Connaissant la concentration des h.p.c. binucléaires et mononucléaires, on peut apprécier le pourcentage de la décomposition de l'h.p.c. binucléaire, en fonction de la concentration, du pH, etc.

*a*) *Les solutions des h.p.c. binucléaires* $[Co_2^{2+}.W_{12}O_{42}]^{8-}$, obtenues par dissolution à froid, relèvent par voie polarographique un degré de condensation inférieur au dodécatungstate, étant plus proche pour un paratungstate ($x < 12$, $x \simeq 6$). A la chromatographie sur papier (en solution saturée de NaCl, sur papier Whatman N° 3), la même solution migre de front avec le solvant ; sur l'électrode stationnaire de mercure (polarographie des amalgames de cobalt et par réductions électrochimiques), la moitié de la quantité totale de cobalt se réduit, respectivement un ion de cobalt de la molécule binucléaire.

*b*) Si l'on chromatographie de nouveau la solution obtenue des taches supérieures des chromatogrammes (après élution, dilution 20 fois et concentration — sur bain-marie — à la concentration de la solution avant la chromatographie), 25 à 30% environ demeurent au point de départ $[Co^{2+}.W_{12}O_{40}]^{6-}$, et le reste de 75 à 70% migre de front avec le développant.

Une telle solution polarographiée relève une onde correspondante pour la forme dodécatungstate dans la molécule des h.p.c.

L'obtention des h.p.c. mononucléaires $[Co^{2+}(W_3O_{10})_4]^{6-}$ à partir des produits de décomposition des h.p.c. binucléaires indique la possibilité réelle du processus de condensation des formes inférieures de tungstate autour d'un ion central métallique et la capacité de coordination de l'ion $Co^{2+}$, dans les conditions pratiques de travail.

D'après les premiers résultats polarographiques (*a*) on pourrait déduire qu'il existe dans la solution des molécules du type $[CoW_6O_{21}]^{4-}$, résultées de la décomposition des h.p.c. binucléaires :

$$[Co_2^{2+}\cdot W_{12}O_{42}]^{8-} \xrightarrow[H_2O]{} 2[CoW_6O_{21}]^{4-} \qquad (4)$$

L'existence dans la solution des molécules de la forme $[Co^{2+}W_6O_{21}]^{4-}$ ne peut pas expliquer l'oxydation sélective à $[Co^{2+}\cdot Co^{3+}.W_{12}O_{42}]^{7-}$ et la réduction (à pH = 6—6,5) d'un ion de $Co^{2+}$ de la molécule (polarographie des amalgames et réduction électrochimique).

*c*) Dans le cas des h.p.c. binucléaires $[Co^{2+}.Co^{3+}.W_{12}O_{42}]^{7-}$, la polarographie met en évidence une petite onde pour la forme dodécatungstate et la polarographie des amalgames présente une stabilité.

*d*) Les molécules du type $[Co^{3+}(MoO_4H)_6]^{3-}$, $[J(MoO_4)_6]^{5-}$, $[J(WO_4)_6]^{5-}$, etc., dans les mêmes conditions de chromatographie restent à mi-chemin entre le point de départ et le front ($R_f \simeq 0,5$), pendant que la plus grande partie de $[Mo_7O_{24}]^{6-}$ migre de front avec le solvant.

La migration des h.p.c. binucléaires de front, par chromatographie sur papier, reflète une décomposition en h.p.c. aux molécules plus petites, où le rapport W : Co $< 6$ et en parties composantes, dont le degré de condensation pour le tungstate $x < 6$ (probablement $x \simeq 3$). Le comportement chromatographique différent de la combinaison mononucléaire $[Co^{2+}.W_{12}O_{40}]^{6-}$ par rapport à celle binucléaire $[Co_2^{2+}.W_{12}O_{42}]^{8-}$ met en évidence la différence de stabilité entre elles, différence qui pourrait être expliquée par l'existence d'une tension à l'intérieur de l'hétéropolyanion binucléaire et par l'asymétrie coordinative des deux ions métalliques dans la molécule complexe.

*e*) Le passage des h.p.c. binucléaires en h.p.c. mononucléaires sous l'action des ions $(H_3O)^+$ (équations (1) et (2)) pourrait s'expliquer aussi en admettant l'existence dans la solution des molécules mononucléaires du type $[Co^{2+}W_6O_{21}]^{4-}$ et $[Co^{3+}W_6O_{21}]^{3-}$, conformément aux schémas :

$$2[Co^{2+}\cdot W_6O_{21}]^{4-} \xrightarrow[4(H_3O)^+]{} [Co^{2+}\cdot W_{12}O_{40}]^{6-} + Co^{2+} + 6H_2O \text{ et} \tag{5}$$

$$[Co^{2+}\cdot W_6O_{21}]^{4-} + [Co^{3+}\cdot W_6O_{21}]^{3-} \xrightarrow[4(H_3O)^+]{} [Co^{3+}\cdot W_{12}O_{40}]^{5-} + Co^{2+} + 6H_2O \tag{6}$$

de manière analogue au passage de l'hexatungstate en dodécatungstate :

$$2[HW_6O_{21}]^{5-} + (H_3O)^+ \longrightarrow (H_2W_{12}O_{42})^{10-} \rightleftharpoons [H_2W_{12}O_{40}]^{6-} \tag{7}$$

Mais, pratiquement, les molécules monomères de $[M(MoO_4H)_6]^{3-}$ à pH $= 1-2$ ne passent pas en molécules du type $[M.Mo_{12}O_{49}]^{5-}$, mais restent au rapport Mo : M $= 6$ (M $= Co^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}$, etc.).[20]

## CONCLUSIONS

1. On a démontré qu'en solution aqueuse les h.p.c. mononucléaires $[Co^{2+}.W_{12}O_{40}]^{6-}$ et $[Co^{3+}.W_{12}O_{40}]^{5-}$ se comportent de manière analogue aux h.p.c. avec des ions centraux métalloïdes ($H_2$, B, Si, P).

2. Les h.p.c. binucléaires $[Co_2^{2+}.W_{12}O_{42}]^{8-}$ et $[Co^{2+}.Co^{3+}.W_{12}O_{42}]^{7-}$, en solution aqueuse, se comportent autrement que les h.p.c. mononucléaires, ayant une stabilité beaucoup plus réduite.

3. Dans les h.p.c. binucléaires la polarographie relève la prédominance du caractère paratungstate comme résultat d'une compensation électronique intramoléculaire.

4. Par chromatographie sur papier, les h.p.c. binucléaires (obtenues par dissolution à la température de la chambre) se décomposent en petites molécules, qui ont un rapport moyen approximatif W : Co $= 2-3$ ; c'est pour cette raison qu'elles migrent de front avec le solvant.

5. Par dissolution sur bain-marie, par concentration des solutions diluées à chaud ou par des réductions électrochimiques (6 V ; 0,6 A ; 10 à 30′) les h.p.c. binucléaires se décomposent en h.p.c. mononucléaires. Cette

---

[20] L. C. W. Baker, B. Loew et Th. P. McCutcheon, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 2374 (1950).

décomposition peut être mise en évidence par voies polarographique et chromatographique, de façon simple et sûre, pouvant également apprécier le degré de décomposition.

6. Les h.p.c. mononucléaires engendrées par décomposition des h.p.c. binucléaires sont sensiblement labilisées, présentant, à leur tour, une décomposition accentuée (20 à 40%).

7. Entre le mécanisme de décomposition des h.p.c. binucléaires par chromatographie sur papier et le mécanisme à chaud ou électrochimique il existe une différence.

8. Le comportement des deux h.p.c. à la concentration sur bain-marie, à la polarographie des amalgames et aux réductions électrochimiques sont autant de preuves supplémentaires en faveur de l'existence des h.p.c. binucléaires dans des solutions aqueuses, à côté de l'oxydation sélective du cobalt et le passage en h.p.c. mononucléaires sous l'influence des ions $(H_3O)^+$.

9. La polarographie (dérivée et celle de l'amalgame) confirme la stabilité plus grande des h.p.c. binucléaires à l'ion central de $Co^{3+}$, tétracoordiné.

La stabilisation de la forme dodécatungstique par l'ion central $Co^{3+}$ tétracoordiné provoque aussi une fixation plus forte de l'ion $Co^{2+}$ plus périphérique, hexacoordiné.

Revue Roumaine de Chimie, **9**, 191—194 (1964)

# UNE NOUVELLE MÉTHODE POUR L'OBTENTION DU $^{35}$S ÉLÊMENTAIRE*

C. CHIOTAN, I. ZAMFIR et M. SZABO

Institut de Physique Atomique, Bucarest, B.P. 35

*Reçu le 13 janvier 1964*

Le $^{35}$S est extrait au moyen du trichloréthylène du chlorure de potassium irradié par des neutrons lents, après un chauffage à 500°. Pendant le chauffage, le soufre 35 à l'état élémentaire, formé à l'intérieur des cristaux de chlorure de potassium, peut migrer jusqu'à leur surface. Le rendement d'extraction est d'environ 63%.

Pour améliorer les conditions d'extraction, on peut ajouter au chlorure de potassium — avant l'irradiation — une petite quantité de soufre élémentaire, comme porteur. Dans ce cas, le rendement d'extraction monte jusqu'à 93%.

Le soufre 35 est un radioélément très important par ses applications à la préparation de nombreuses combinaisons marquées, organiques et inorganiques. C'est un émetteur $\beta^-$ pur, avec $T_{1/2} = 87{,}1$ jours et une énergie maximum des particules $\beta$, $E_{max} = 0{,}167$ MeV.

Il est obtenu par plusieurs réactions nucléaires, parmi lesquelles la plus utilisée est la réaction $^{35}Cl(n,p)^{35}S$.

Cette réaction qui est effectuée avec des neutrons thermiques dans un réacteur nucléaire, donne la possibilité de séparer, du matériel de la cible, le $^{35}$S de haute activité spécifique, avec ou sans porteur. Comme cible à irradier on utilise des composés chlorurés, organiques ou inorganiques, et surtout le KCl et le NaCl. La séparation du $^{35}$S d'avec les chlorures irradiés est effectuée dans la plupart des cas sous forme de $BaSO_4$, puisque lors de la dissolution des cibles irradiées dans l'eau, le radiosoufre résulte sous forme d'ion $SO_4^{2-}$.

Le $^{35}$S sous forme élémentaire est obtenu actuellement par plusieurs méthodes. Les premières méthodes [1] sont fondées sur la réduction à l'hydrogène du $Ba^{35}SO_4$ au $Ba^{35}S$ à haute température ou au Na (ou K) mé-

---

[*] Travail présenté au Séminaire pour la technologie de la production des combinaisons organiques marquées. Moscou-Leningrad, 2—7 décembre 1963.

[1] I. V. Markova, A. M. Pozharskaïa, V. I. Majmind, T. F. Zoukova, N. A. Kozholapova et M. N. Shchoukina, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, **91**, 1129 (1953).

tallique, par chauffage au rouge.[2] En traitant le $Ba^{35}S$ obtenu par l'$H_3PO_4$ et en oxydant le $H_2{}^{35}S$ résulté avec le $K_3[Fe(CN)_6]$ ou avec l'$I_2$, on obtient le radiosoufre élémentaire. La méthode est malaisée, dure longtemps et ne peut être effectuée qu'en plusieurs étapes.

D'autres méthodes [3-6] sont fondées sur la réduction directe du $H_2{}^{35}SO_4$ résulté lors de la dissolution du KCl dans l'eau, au moyen d'un mélange réducteur composé de $H_3PO_4$, KI et $NaH_2PO_4$. Le $H_2{}^{35}S$ résulté est oxydé avec une solution de $I_2$ dans HCl 2n. La méthode, quoique appliquée en une seule étape, présente le désavantage d'une grande consommation de réactifs.

Il y a encore une autre méthode pour l'extraction du $^{35}S$ du KCl irradié, par réduction dans un courant d'hydrogène, à la température de 720°, et par oxydation ultérieure du $H_2{}^{35}S$.[7] Quoique la méthode paraisse simple, elle présente le désavantage de nécessiter de l'hydrogène, ce qui entraîne le danger d'explosion.

Dans le présent travail, on propose une nouvelle méthode, plus simple, pour l'extraction directe du $^{35}S$ élémentaire du KCl irradié par des neutrons thermiques.

## DESCRIPTION DE LA MÉTHODE

La méthode est fondée sur la constatation expérimentale que le $^{35}S$ formé dans la réaction (n,p) à partir du $^{35}Cl$, se trouve dans son état initial sous forme élémentaire, son extraction étant possible au moyen d'un solvant organique convenable.[8]

Dans l'application pratique de la méthode, on peut distinguer les opérations suivantes : la préparation de la cible de KCl, son irradiation dans le réacteur nucléaire et son traitement après irradiation.

*La préparation de la cible* est faite par le séchage du KCl à 105° et l'addition de soufre porteur en proportion de 2 ou 5%, qui sont broyés ensemble, ou bien par l'addition d'une solution de soufre dans $CS_2$. Dans ce dernier cas, on fait évaporer soigneusement le $CS_2$, par chauffage à l'étuve. Le mélange séché est introduit dans des fioles de verre, dégazées et soudées dans le vide.

Lorsque l'on veut obtenir du $^{35}S$ sans porteur, on n'ajoute pas du soufre à la cible.

La cible ainsi préparée est introduite, pour l'irradiation, dans le réacteur nucléaire.

*Le traitement du KCl irradié.* Après irradiation, le produit est laissé au repos pendant environ 7 jours pour la désintégration du $^{42}K$ dans le KCl et du $^{24}Na$ dans le verre de la fiole.

---

[2] A. SIMON et G. APEL, *Z. Naturforsch.*, **11 b**, 693 (1956).

[3] W. GEILMAN et G. BRETTSCHNEIDER, *Chem. Labor. Betrieb.*, **4**, 200 (1953).

[4] TH. WIELAND et H. KRANTZ, *Chem. Ber.*, **91**, 681 (1953).

[5] V. A. SOKOLOV et V. I. LEVIN, Métody polouchénia radioaktivnykh préparatov. Gossatomizdat, Moscou, 1962.

[6] E. DE LA GUERONNIÈRE et R. HENRY, Rapp. CEA, n° 858 (1958).

[7] M. CHEMLA et P. SÜE, *Compt. Rend.*, **238**, 1502 (1954).

[8] C. CHIOTAN, I. ZAMFIR et M. SZABO, *J. Inorg. Nuclear Chem.* (en cours de publication).

La fiole est chauffée ensuite dans un four électrique durant environ 5 heures à la température d'approx. 500°. Pendant ce temps, le soufre à l'intérieur des cristaux de KCl peut parvenir à leur surface. Après refroidissement, le contenu de la fiole est introduit dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, où on le fait bouillir pendant 3 heures dans le trichloréthylène (TCE). On laisse refroidir et l'on fait décanter le TCE ; le résidu de KCl est lavé plusieurs fois avec de petites quantités de TCE, ajoutées successivement à la première.

Le soufre obtenu contient des traces de $^{32}P$, que l'on élimine en faisant bouillir la solution de TCE avec du HCl 10% pendant 3 heures, dans un ballon pourvu d'un réfrigérant ascendant.

Après refroidissement, on sépare le TCE contenant le $^{35}S$ à l'état élémentaire, de la couche acide-aqueuse. La solution est concentrée par la distillation d'une partie du TCE, mais peut être utilisée telle quelle dans beaucoup de cas, ou en la laissant s'évaporer complètement afin d'obtenir le $^{35}S$ sous forme solide.

On a prouvé que le $^{35}S$ extrait est tout à fait dépourvu de $^{23}P$ ainsi que de toute impureté à radiation gamma.

Le KCl resté après l'extraction par le TCE est dissous dans l'eau, avec ou sans porteur de $SO_4^{2-}$, et traité ensuite convenablement pour obtenir le $^{35}S$ sous forme d'ions de sulfate.

En procédant de la manière décrite plus haut, nous avons obtenu les résultats inscrits au tableau 1.

*Tableau 1*

**Résultats obtenus avec 1,72 g KCl chauffé 4h45′ durant à 500°**

| S% KCl | Activité du soufre obtenu | | | | | | Activité totale mCu |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | dans le TCE | | dans la sol. aqueuse | | dans le $BaSO_4$ | | |
| | mCu | % du total | mCu | % du total | mCu | % du total | |
| 2 | 5,90 | 96,69 | 0,20 | 3,30 | 0,08 | 1,32 | 6,11 |
| 2 | 6,15 | 96,61 | 0,21 | 3,39 | 0,17 | 2,68 | 6,36 |
| 5 | 5,71 | 93,69 | 0,30 | 4,96 | 0,15 | 2,50 | 6,01 |
| 2 | 6,09 | 94,83 | 0,33 | 5,17 | 0,19 | 2,91 | 6,42 |
| 2 | 5,49 | 95,36 | 0,27 | 4,63 | 0,15 | 2,55 | 5,76 |

Suivant les données du tableau 1, on voit que le $^{35}S$ peut être extrait sous forme élémentaire dans une proportion dépassant 93%.

Dans une autre série d'essais, effectués avec le KCl sans porteur, on a obtenu les résultats fournis par le tableau 2, où l'on voit que le $^{35}S$

*Tableau 2*

**Résultats obtenus avec 1 g KCl chauffé 5 heures durant à 500°**

| Activité du soufre obtenu | | | | | | Activité totale calculée à 1,72 g mCu |
|---|---|---|---|---|---|---|
| dans le TCE | | dans la sol. aqueuse | | dans le $BaSO_4$ | | |
| mCu | % du total | mCu | % du total | mCu | % du total | |
| 2,20 | 62,32 | 1,33 | 37,67 | 0,51 | 14,58 | 6,11 |
| 1,94 | 61,20 | 1,23 | 38,80 | 0,52 | 16,34 | 5,45 |
| 2,15 | 64,09 | 1,22 | 36,20 | 0,59 | 17,38 | 5,80 |
| 2,10 | 64,42 | 1,16 | 35,61 | 0,49 | 14,93 | 5,61 |

élémentaire extrait représente, dans ce cas, 61,2—64,42%, tandis que le reste se trouve sous d'autres formes, dont les ions de $SO_4^{2-}$ ont été séparés en proportion de 14,93—17,38%.

## CONCLUSIONS

La nouvelle méthode d'obtention du $^{35}S$ à l'état élémentaire offre quelques avantages par rapport aux méthodes connues :

— elle est simple et ne nécessite pas beaucoup d'étapes,

— elle n'implique pas de travail avec de l'hydrogène à température élevée,

— elle ne nécessite pas des réactifs spéciaux ou en grande quantité.

Revue Roumaine de Chimie, 9, 195—201 (1964)

# MARQUAGE AU $^{35}$S PAR ÉCHANGE ISOTOPIQUE DES SUBSTANCES ORGANIQUES À ACTION ANTITUBERCULEUSE

C. CHIOTAN, I. ZAMFIR et L. I. CIPLEA

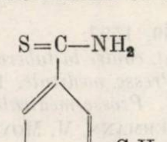
Institut de Physique Atomique, Bucarest, B.P. 35

*Reçu le 13 janvier 1964*

**On a effectué le marquage de l'amidazine et de la tébézone I au $^{35}$S par échange isotopique. Le $^{35}$S utilisé était à l'état élémentaire et dissous dans le trichloréthylène. L'amidazine était dissoute dans le *para*-xylène et la tébézone I dans l'acide acétique glacial. Le marquage a été effectué aux températures d'ébullition de ces solvants (136° et 118,2°), sur un bain d'huile. Dans ces conditions le marquage de l'amidazine a donné de très bons résultats. La tébézone I marquée, ainsi obtenue, est moins pure et le rendement d'échange isotopique est plus bas.**

En vue d'aider les recherches sur le mécanisme d'action des substances utilisées contre la tuberculose et en vue d'améliorer leur action thérapeutique, on a tâché de marquer au $^{35}$S quelques-unes de ces substances. Dans les premiers essais, on a choisi l'amidazine et la tébézone I.

L'*amidazine* (*1*) (éthionisine, trecator, iritosine, éthionamide, thiamide, 1314 Th) est la thioamide de l'acide $\alpha$-éthyl-iso-nicotinique. Elle a été synthétisée en 1956 par Libermann et ses collaborateurs.[1,2] Son action



(*1*)

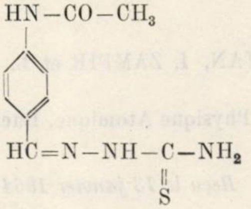
---

[1] D. Libermann, M. Moyeux, N. Rist et Fr. Grumbach, *Compt. Rend.*, **242**, 2409 (1956).

[2] Fr. Grumbach, N. Rist, A. Libermann, M. Moyeux, S. Cals et S. Cavel, *Compt. rend.*, **242**, 2187 (1956).

thérapeutique dans la tuberculose pulmonaire a été vérifiée par divers auteurs.[3-8]

La *tébézone I* (*2*) (conteben, tubin, tiacétazone, tibisone, Th 1698) est la thiosemicarbazone du *para*-acétyl-amino-benzaldéhyde. Elle a été synthétisée par Schmidt en 1946[9] et a été étudiée en U.R.S.S. en 1949 et en Roumanie en 1951, par C. D. Nenitzesco et ses collaborateurs.[10,11]



(*2*)

Cette substance a un bon effet thérapeutique dans la tuberculose extrapulmonaire, dans les ulcères tuberculeux du larynx, la tuberculose des membranes muqueuses de la bouche, la tuberculose des ganglions lymphatiques, etc. Mais son utilisation est contre-indiquée par peur d'accidents dus à sa toxicité.[12] Cette circonstance nous a déterminés à marquer la substance au $^{35}S$, pour être à même d'étudier, non seulement son action thérapeutique, mais aussi les causes de sa toxicité.

## I. MARQUAGE DE L'AMIDAZINE

Suivant les indications de la littérature sur le marquage par échange isotopique, selon lesquelles l'échange isotopique du soufre est facile dans le cas de la liaison $>C = S$[13,14] et en considérant les difficultés de la synthèse de l'amidazine, nous avons tâché de marquer cette substance par échange isotopique.

---

[3] N. Rist, *Bull. union internat. contre la tuberc.*, **28**, 220 (1958); *Presse médicale*, **1959**, 625.

[4] P. Veran, *Presse médicale*, **1959**, 1597.

[5] G. Brouet, *Bull. union internat. contre la tuberc.*, **28**, 228 (1958).

[6] H. Joly et J. P. Schering, *Presse médicale*, **1959**, 1600.

[7] E. Truc, R. Schilliro et Dion, *Presse médicale*, **1961**, 18.

[8] N. Rist, Fr. Grumbach, D. Libermann, M. Moyeux, S. Cals et S. Cavel, *Rev. de la tuberc.*, **22**, 278 (1958).

[9] Behnisch, Mietsch et Schmidt, *Naturwiss.*, **33**, 315 (1946); *Angew. Chem.*, **60**, 113 (1948).

[10] C. Nenitescu et E. Ciorănescu, Lucrările Sesiunii științifice a Acad. R.P.R., 828 (1950).

[11] E. Ciorănescu, Medicamente de sinteză. Ed. tehnică, Bucarest, 1957, p. 560.

[12] C. Maiorovici, *Farmacia*, **2**. 26 (1955).

[13] L. A. Anorova et B. Shiskov, Symposion Prague, oct. 1962.

[14] A. E. Brodsky et G. P. Mikloukhin, UNESCO (NS)RIC/55, London (1957).

Afin de trouver les meilleures conditions de marquage, on a fait de nombreux essais dans diverses conditions de température et de durée d'échange.

*Partie expérimentale.* Le soufre${}^{35}$ élémentaire, en solution de trichloréthylène, a été ajouté à l'amidazine dans une solution de *para*-xylène et le mélange a été porté à l'ébullition dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, sur un bain d'huile. Après refroidissement, la substance marquée a été séparée du solvant par cristallisation. Le soufre radioactif libre qui n'a pas été fixé dans la molécule d'amidazine a été séparé par des lavages successifs au *para*-xylène, à la température ambiante ; la purification du produit final a été effectuée par des recristallisations répétées dans l'eau.

*L'optimum de la température d'échange* a été trouvé en effectuant des essais avec des solvants à diverses températures d'ébullition : les alcools, méthylique (t.é. 65°), isopropylique (t. é. 82°), butylique sec. (t.é. 100°) et isoamylique (t.é. 130°), et le *para*-xylène (t.é. 136°), et en déterminant le rendement d'échange après 4 heures de chauffage à la température d'ébullition.

Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau 1 et dans la figure 1. On peut observer que le rendement d'échange isotopique va en augmentant jusqu'à 130–136°.

*Tableau 1*

**Résultats obtenus lors du marquage de l'amidazine, en fonction de la température, dans divers solvants**

| N° crt. | ${}^{35}S$ µC | Solvant | *T* °C | Subst. récup. mg | Rend. chim. % | Activ. spéc. µc/mg | *F* | Rend. radio-chim. % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 490 | Alcool méthylique | 65 | 470 | 94 | 0,72 | 0,72 | 68 |
| 2 | 490 | Alcool isopropylique | 82 | 468 | 93 | 0,77 | 0,77 | 72 |
| 3 | 490 | Alcool butyl. sec. | 100 | 468 | 93 | 0,84 | 0,84 | 78 |
| 4 | 490 | Alcool isoamyl. | 130 | 455 | 90 | 0,92 | 0,92 | 83 |
| 5 | 700 | *para*-xylène | 136 | 480 | 96 | 1,28 | 0,92 | 89 |

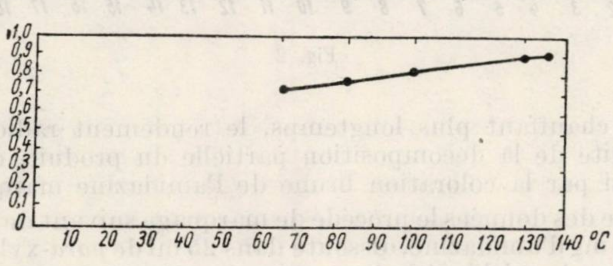


Fig. 1

*L'optimum de la durée d'échange* isotopique a été déterminé à 136° dans la solution de *para*-xylène, par des essais de diverses durées d'échange.

Les données du tableau 2 et de la figure 2, dans lesquels $F$ représente le rendement d'échange isotopique, montrent que la meilleure durée d'échange isotopique est de 10 heures, parce que, dans ce cas, le rendement radiochimique ainsi que le rendement d'échange isotopique ont leurs valeurs maxima. En chauffant plus longtemps, le rendement radiochimique diminue par suite de la décomposition partielle du produit, que l'on peut observer aussi par la coloration brune de l'amidazine marquée.

*Tableau 2*

**Resultats obtenus lors du marquage de l'amidazine, en fonction de la durée de chauffage**

| Nº crt. | $^{35}S$ µc | Temps h | Subst. récup. mg | Rend. chim. % | Activ. spécif. µc/mg | $F$ | Rend. radiochim. % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 700 | 1/2 | 480 | 96 | 0,67 | 0,48 | 46 |
| 2 | 700 | 1 | 480 | 96 | 1,06 | 0,76 | 74 |
| 3 | 700 | 2 | 480 | 96 | 1,11 | 0,79 | 76 |
| 4 | 700 | 4 | 480 | 96 | 1,28 | 0,91 | 87 |
| 5 | 700 | 6 | 465 | 93 | 1,31 | 0,93 | 87 |
| 6 | 700 | 10 | 460 | 92 | 1,39 | 1 | 92 |
| 7 | 700 | 14 | 420 | 84 | 1,39 | 1 | 84 |
| 8 | 891 | 18 | 420 | 84 | 1,78 | 1 | 84 |

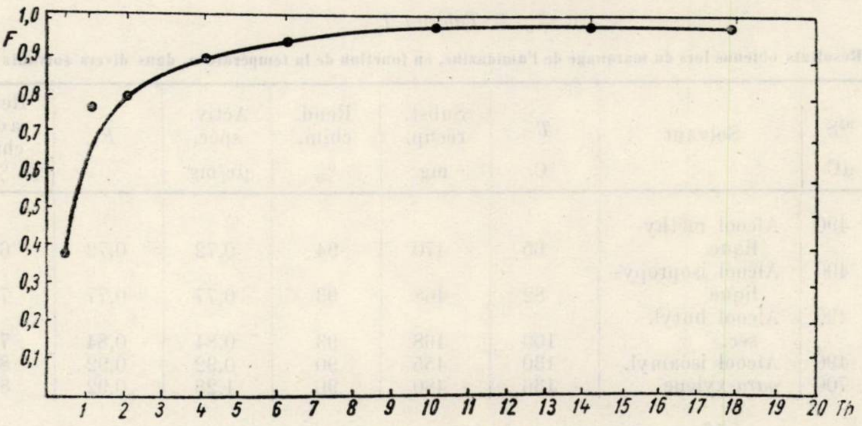


Fig. 2

Il résulte des données le procédé de marquage suivant de la substance : on ajoute 500 mg d'amidazine, dissoute dans 25 ml de *para*-xylène, au soufre 35 dissous dans le trichloréthylène et on les introduit dans un ballon à réfrigérant ascendant. Le chauffage est effectué sur un bain d'huile pendant 10 heures à 136°. Après refroidissement, la substance marquée, cristalline, de couleur jaunâtre, est séparée par filtration du solvant utilisé. Le soufre radioactif en excès est éliminé par des lavages successifs au *para*-xylène du produit marqué, à la température ambiante ; la purification finale est effectuée par deux recristallisations dans l'eau bouillante.

L'analyse des impuretés radiochimiques du produit marqué a été effectuée par radiochromatographie ascendante sur du papier-filtre Whatman N° 1, en utilisant les solvants indiqués dans la littérature.[15] Toujours en vue de vérifier la pureté chimique on a déterminé aussi le point de fusion.

Les mesures radiométriques ont été effectuées en utilisant un compteur frontal T-25 БФЛ ayant une fenêtre en mica de 1,2 mg . cm$^{-2}$, reliée à une installation d'intégration Б-2. Elles ont montré que toute l'activité de la radiation bêta du soufre 35 est concentrée dans le spot, de couleur jaunâtre, de l'amidazine marquée. Les mélanges des solvants utilisés et les valeurs $R_f$ fournies par les radiochromatogrammes sur papier, sont montrés dans le tableau 3.

*Tableau 3*

**Les bains pour l'analyse radiochromatographique**

| Bain | Les $R_f$ | | |
|---|---|---|---|
| | **Amidazine** | **Tébézone I** | **$^{35}$S dans le trichloréthylène** |
| Alcool butyl. n. saturé d'eau | 0,7 | — | 0,24 |
| Alcool butyl. n. saturé de $NH_4OH$ conc. | 0,94 | 0,75 | 0,8 |
| Alcool butyl. sec. saturé d'eau | 0,8 | 0,8 | 0,93 |
| Alcool isobutyl., acétone, acide acétique et eau (56 :24 :6 :14) | 0,8 | — | 0,95 |
| Alcool butyl. tert., $NH_4OH$ conc. et eau (25 : 5 :10) | 0,84 | 0,6 | 0,9 |

A l'aide des résultats obtenus (tableau 2), on a déterminé les constantes de vitesse : dans le *para*-xylène à 65° ($k = 2{,}78 \times 10^{-4}$) et à 136° ($k = 2{,}86 \times 10^{-3}$) et dans l'alcool isoamylique à 100° ($k = 7{,}5 \times 10^{-4}$) et à 130° ($k = 1{,}75 \times 10^{-3}$). L'énergie d'activation dans le *para*-xylène est $A = 8956$ cal. mol$^{-1}$ et dans l'alcool isoamylique $A = 8418$ cal. mol$^{-1}$.

## II. MARQUAGE DE LA TÉBÉZONE I

Le marquage de la tébézone I au $^{35}$S a été plus difficile à cause de sa solubilité réduite dans la plupart des solvants. Après une série d'essais, nous sommes arrivés à la conclusion que le meilleur solvant est l'acide acétique glacial, à chaud. Quelques essais de marquage ont été effectués aussi avec un mélange d'acide acétique glacial et de glycérine.

---

[15] A. Beider et L. Mazeau, *Ann. pharm. franç.*, **20**, 211 (1963).

La technique expérimentale a été identique à celle utilisée pour le marquage de l'amidazine. Le soufre radioactif a été ajouté à l'état élémentaire dans la solution de trichloréthylène. Les températures d'échange ont été de 118,2° et de 94°. La substance marquée a été séparée par cristallisation à froid et lavée ensuite au sulfure de carbone pour en éloigner le soufre libre. Pour les mesures, on a dissous dans l'acide acétique quelques centigrammes de la substance marquée, et ensuite on a fait les mesures avec la même installation que dans le cas de l'amidazine.

L'analyse des impuretés radiochimiques du produit marqué a été effectuée par radiochromatographie ascendante sur papier. On a déterminé aussi les points de fusion (de décomposition) du produit marqué.

La localisation de la tébézone I sur le chromatogramme a été faite en outre par pulvérisation avec une solution diluée de chlorure de nickel, qui donne une tâche jaune avec la tébézone I. Le contraste a été encore accentué par pulvérisation ultérieure avec une solution ammoniacale de diméthylglyoxime.

Dans le tableau 4 sont donnés les résultats du marquage de la tébézone I dans diverses conditions de travail. En général, le rendement de l'échange augmente avec la température et avec la durée d'échange. Toutefois, à cause de la décomposition de la tébézone dans ces conditions de travail, on n'a pu forcer ni la température, ni la durée d'échange. La température de fusion (de décomposition) des produits marqués est de 3—6 degrés inférieure à celle de la tébézone initiale.

*Tableau 4*

**Résultats du marquage de la tébézone I**

| Nº crt. | Subst. mg | $^{35}S$ μc | Temps h | T °C | Subst. récup. mg | Rend. chim. % | Act. spéc. μc/g | F | Rend. radiochim. % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 1000 | 520 | 18 | 94 | 679 | 68 | 14 | 0,03 | 1,8 |
| 2 | 1000 | 520 | 18 | 94 | 695 | 70 | 23 | 0,04 | 3,1 |
| 3 | 500 | 630 | 6 | 118,2 | 181 | 36 | 162 | 0,13 | 4,5 |
| 4 | 500 | 630 | 6 | 118,2 | 179 | 36 | 109 | 0,08 | 3,0 |
| 5 | 500 | 630 | 12 | 118,2 | 232 | 46 | 228 | 0,18 | 8,1 |
| 6 | 500 | 630 | 12 | 118,2 | 195 | 39 | 114 | 0,09 | 3,4 |
| 7 | 500 | 700 | 18 | 118,2 | 215 | 43 | 278 | 0,2 | 8,5 |
| 8 | 500 | 700 | 18 | 118,2 | 170 | 34 | 401 | 0,29 | 9,7 |

On a tâché en outre de faire des marquages dans un mélange d'acide acétique et de glycérine (3 : 2 ; 2 : 3 ; 1 : 4). La substance obtenue était plus impure, son point de fusion (de décomposition) étant de 10 deg. inférieur à celui de la tébézone initiale, ce qui indique une décomposition avancée, pendant le chauffage, dans ce mélange de solvants. Cette décomposition a été confirmée aussi par l'étude radiochromatographique sur papier, effectuée suivant les indications de la littérature. [16]

On a calculé les constantes de vitesse pour les températures de 94° ($k = 2{,}2 \times 10^{-6}$) et de 118,2° ($k = 2{,}5 \times 10^{-5}$). L'énergie d'activation est $A = 28\,891$ cal.mol$^{-1}$.

Dans la littérature on n'a pas trouvé des données sur le marquage de ces substances au $^{35}S$ par échange isotopique, mais par synthèse. [17,18]

[16] D. GOCKERITZ, R. POHLOUDEK et FABINI, *Pharmazie*, **17**, 647 (1962).

[17] VALA EIZLI et HASÉGAVA MASARU, *Radio-isotopes*, **10**, 486 (1961) (dans *Referativnyi Zhur. Khim.*, **22 B**, 278 (1963).

[18] I. V. MARKOVA, A. M. POZHARSKAÎA, V. I. MAIMIND, T. F. ZOUKOVA, N. A. KOZHOLAPOVA et M. N. SHCHOUKINA, *Doklady Akad. Nauk*, 1129 (1953).

Revue Roumaine de Chimie, 9, 203—214 (1964)

# INFRARED SPECTRA OF SOME NEW CYANOACETYLHYDRAZIDE DERIVATIVES

D. BÎRCĂ-GĂLĂȚEANU and CĂTĂLINA DEMETRESCU

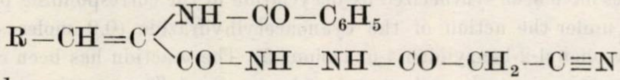
Polytechnical Institute, Str. Polizu 1, Bucharest

*Received December 19, 1963*

**To assign the bands produced by the vibrations corresponding to the −CONHNHCO− group, the absorption spectra of the spectral region between 400 cm$^{-1}$ and 4000 cm$^{-1}$ of nine new cyanoacetylhydrazide derivatives have been studied. The various types of amide bands in the case of complex molecules, which contain the mentioned group have been identified and discussed. It has been stated that in the cyanoacetylhydrazides with complex molecule the characteristic band of the −C≡N bond appears as a weak band. There is also discussed the presence of the bands assigned to the other components of the molecule of these hydrazides so as the methyl, nitro, carboxyl groups or aromatic ring in function of the molecular structure of the investigated hydrazides.**

## INTRODUCTION

In an earlier paper[1] the infrared spectra of some new substituted hydrazides, derived from the furylacrylic acid, have been studied. The present paper deals with the investigation of the infrared spectra of some new cyanoacetylhydrazides derived from the substituted cinnamic acids, with the general formula :



$$R-CH=C\begin{cases} NH-CO-C_6H_5 \\ CO-NH-NH-CO-CH_2-C\equiv N \end{cases}$$

namely :

I — α-benzoylamino-cinnamic cyanoacetylhydrazide :

$$R = C_6H_5$$

II — α-benzoylamino-*p*-nitrocinnamic cyanoacetylhydrazide :

$$R = C_6H_4NO_2\,(p)$$

---

[1] D. BÎRCĂ-GĂLĂȚEANU, C. DEMETRESCU, M. ELIAN and L. MĂNTOIU, *Studii și Cercetări Chim.* (*Acad. R.P.R.*), **11**, 225 (1963) ; *Rev. Chim.* (*Acad. R.P.R.*), **8**, 217 (1963).

III — α-benzoyl-*m*-nitrocinnamic cyanoacetylhydrazide :

$$R = C_6H_4NO_2 \ (m)$$

IV — α-benzoylamino-*p*-dimethylamino-cinnamic cyanoacetylhydrazide :

$$R = C_6H_4N(CH_3)_2 \ (p)$$

V — α-benzoylamino-*o*-acetoxy-cinnamic cyanoacetylhydrazide :

$$R = C_6H_4OCOCH_3 \ (o)$$

VI — the stereoisomere of the V compound

VII — α-benzoylamino-*p*-metoxy-cinnamic acid cyanoacetylhydrazide

$$R = C_6H_4OCH_3 \ (p)$$

VIII — α-benzoylamino-*o*-chlorcinnamic cyanoacetylhydrazide :

$$R = C_6H_4Cl \ (o)$$

IX — α-benzoylamino-styrilacrylic cyanoacetylhydrazide :

$$R = C_6H_5CH = CH$$

The aim of the present investigation is firstly to identify in the infrared absorption spectra the bands produced by the various vibrations of the —CONHNHCO— group, in the case of complex molecules, as well as the influence of the remainder of the molecule upon these bands and on the $-C{\equiv}N$ band. The scope is also that from the assignment of these bands, as well as of the characteristic bands of other constituents of the molecules of these substances, to draw conclusions concerning their molecular structure.

## EXPERIMENTAL PART

Cyanoacetylhydrazides have been synthetized by decyclation of the corresponding phenyl-2-benzyliden-4-oxazolones-5 under the action of the cyanoacetylhydrazide (0.2 moles cyanoacetylhydrazide for 0.1 mole phenyl-2-benzyliden-4-oxazolone-5). The reaction has been carried out in special conditions operating in melt and at reduced pressure. [2] The reaction products obtained in resinous form have been treated with hot ethanol to remove the resins. In this way crystalline derivatives, with accurate melting points and diversely coloured, have been obtained.

In view of the spectroscopic determination in infrared, the compounds have been recrystallized in ethanol to an advanced degree of purity.

With a Zeiss spectrometer UR10 spectral device with twofold beam and automatic recording, the absorption spectra of the spectral region from 400 cm$^{-1}$ to 5000 cm$^{-1}$ of the nine cyanoacetylhydrazides, in solid state, as discs in potassium bromide, have been recorded. The obtained spectra are represented in figure 1, and the location of the bands is shown in table 1. With the same spectral device the absorption spectrum of the cyanoacetic acid hydrazide utilized as comparison spectrum has also been obtained ; this spectrum is shown in figure 2.

---

[2] C. Demetrescu and A. Popa, Communic. of the VIIIth sess. chem. sciences of medical and pharmaceutical Institute, Bucharest, 1962.

## DISCUSSION OF THE RESULTS

In the absorption spectra of these cyanoacetylhydrazides the characteristic bands of the furanic ring, which appears in the hydrazide spectra previously studied,[1] occurring no more, the bands produced by the vibrations of the $-CONHNHCO-$ group as well as the bands produced by the aromatic ring and other functional groups could be identified with increased probability.

According to figure 1 the investigated cyanoacetylhydrazides present two regions of intensive absorption, one between 2850 and 3400 $cm^{-1}$ and the second between 1400 $cm^{-1}$ and 1700 $cm^{-1}$.

*In the 2850 — 3400 $cm^{-1}$ region* all the nine cyanoacetylhydrazides present an extensive absorption having the shape of a bell, in which some peaks however may be observed. Thus for all the mentioned compounds a peak appears at 3200 — 3210 $cm^{-1}$, and for seven of them a second peak around 3360—3375 $cm^{-1}$, as indicated in table 1. These bands can be assigned to the stretching vibration $N-H$. It is probable that the latter proceeds from the $N-H$ vibration in the $=\overset{|}{C}NHCO-$ group and the first from the $N-H$ stretching vibration in the $-CONHNHCO-$ group, the band being displaced towards lower frequencies, due to the interaction between the two vibrations of the plane $-CONHNH-$ group which belongs to the point group $C_{2h}$. The character of broad band could be explained by the molecular association $N-H \ldots N$ existing in the solid state of the amides.[3] In the spectrum of the N-deutered acetylbenzoylhydrazine M. Mashima[4] finds this band shifted at 2310 $cm^{-1}$, versus the 3280 $cm^{-1}$ of the same undeutered compound, this constituting a proof that the respective band is produced by the $N-H$, respectively $N-D$, stretching vibration.

The two bands between 2850 $cm^{-1}$ and 3000 $cm^{-1}$ which appear in the cyanoacetylhydrazide spectra may be assigned to the stretching vibrations of the methylene group ; the 2860 $cm^{-1}$ band to the symmetric stretching vibration, and the 2930—2940 $cm^{-1}$ band to the antisymmetric stretching vibration of the $CH_2$ group. These bands are of medium intensity, in continuation of the broad absorption.

As regards the 3070—3090 $cm^{-1}$ band it is probable that it proceeds from the $\nu_{12}$ vibration of the aromatic ring,[5] $C-H$ stretching band, which occurs in all the substituted derivatives of benzene. In supporting this assignment it can be stated that this band occurs only in the hydrazides which contain the aromatic ring,[1] but does not appear in the spectra of the hydrazides not including this ring, for instance the hydrazide of the cyanoacetic acid (fig. 2).

---

[3] R. E. RICHARDS and S. W. THOMPSON, *J. Chem. Soc.*, **1947**, 1248.

[4] M. MASHIMA, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **35**, 332 (1962).

[5] G. HERZBERG, Molecular Spectra and Molecular Structure, vol. 2, Van Nostrand Company, New York, 1959, p. 118, 363.

*The 1400 – 1700 cm$^{-1}$ region.* All the secondary amides show intense bands in this spectral region, bands assigned to the group —CONH— vibrations. All the authors who have investigated the infrared absorption spectra of the N-monosubstituted amides – the compounds being in solid, liquid or gaseous state as well as solutions – consider that the intense band between 1600 and 1700 cm$^{-1}$ is amide I band, and the intense band between 1515 and 1570 cm$^{-1}$, amide II band. Amide I band is assigned to the stretching vibration $>C = O$.

The situation is still controversial with regard to the assignment of amide II band. The plausible conventional structures admitted for the secondary amides are the cetonic and enolic forms, each of these structures being in resonance with its dipolar form.

On the ground of the infrared spectra studies of several amides in solid state and as solutions, R. E. Richards and H. W. Thompson[3] consider that the amide group can be looked upon as having stretching vibrations of the $C=O$, $N-H$, $C=N$ or $C-N$ bonds as well as associated deformation vibrations. These authors assign the 1620 – 1680 cm$^{-1}$ band to the carbonyl vibration. For the 1520 – 1580 cm$^{-1}$ band the cited authors and other authors too,[5-7] show that this one may be interpreted in several ways: (1) – as $N-H$ deformation vibration; (2) – as stretching vibration $C-N$ in cetonic form, in resonance with its dipolar form; (3) – as stretching vibration $C=N$ in enolic form, with reduced frequency due to the resonance in which it is with its dipolar form; (4) – as harmonic or combination band. From the X-ray study the conclusion may be drawn that in the solid state only the existence of the cetonic form is possible. Richards et al.[3] taking into account this fact as well as the shifting of this band towards higher frequencies, when passing from solution to the solid state, consider as most probable the in-plane deformation vibration state of the $N-H$ bond.

For the interpretation of the amide I, amide II and amide III bands, T. Miyazawa et al.[8] as well as D. B. Fraser and W. C. Price[9] consider that between the stretching vibrations $\nu(C=O)$, $\nu(C-N)$ and in-plane deformation $\delta(N-H)$ interactions exist. Thus Miyazawa et al.[8] consider that the amide I band proceeds from the interaction of vibrations $\nu(C=O)$ and $\nu(C-N)$, in which the bonds $C=O$ and $C-N$ vibrate in phase opposition. As regards amide II and amide III bands,

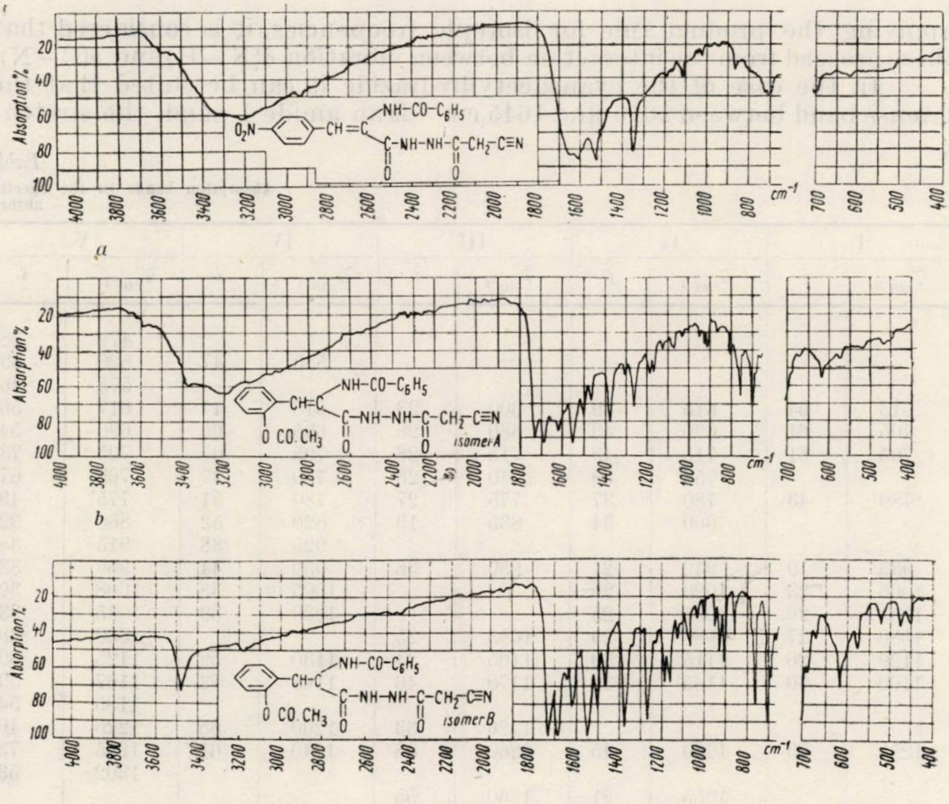
---

[6] H. M. Randall, N. Fuson, R. G. Fowler and J. R. Dangl, Infrared Determination of Organic Structures, Van Nostrand Company, New York, 1956.

[7] L. J. Bellamy, The infrared spectra of complex molecules, Methuen and Co., London, 1960, p. 203–230.

[8] T. Miyazawa, T. Shimanouchi and San-Ichiro Mizushima, *J. Chem. Phys.*, **24**, 408 (1956).

[9] D. B. Fraser and W. C. Price, *Nature*, **170**, 490 (1952).



*a*

*b*

*d*

*e* Fig. 1. – Infrared spectra of some cyanoacetylhydrazide derivatives.

applying the product rule for isotopic frequencies, it is considered that these proceed from the interaction between vibration $\delta(N-H)$ and $\nu(C-N)$.

In the case of the cyanoacetylhydrazide it can be stated that the intense band between 1610 and 1645 $cm^{-1}$ is an amide I band, the stretching vibration of the carbonyl having the highest contribution to this band. The shifting towards lower frequencies versus the corresponding band of ester carbonyl is induced by the intermolecular interaction, either by hydrogen bonds or due to the depole-dipole interaction between $^{-}OCN^{+}$ groups, as admitted by C. G. Cannon.[10] For four of these investigated

*Table*

**Absorption bands in the spectra**
$i$ = **absorp**

| I | | II | | III | | IV | | V | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\tilde{\nu}_{cm^{-1}}$ | $i$ | $\tilde{\nu}_{cm^{-1}}$ | $i$ | $\tilde{\nu}_{cm^{-1}}$ | $i$ | $\tilde{\nu}_{cm^{-1}}$ | $i$ | $\tilde{\nu}_{cm^{-1}}$ | $i$ |
| | | | | | | | | 472 | 38 |
| | | | | | | 530 | 47 | 520 | 39 |
| | | | | | | | | 575 | 46 |
| 615 | 54 | 615 | 39 | 600 | 23 | 618 | 44 | 617 | 56 |
| 705 | 61 | 690 | 49 | 680 | 28 | 695 | 65 | 690 | 54 |
| 705 | 61 | 715 | 49 | 715 | 28 | 705 | 67 | 705 | 73 |
| | | 750 | 39 | 740 | 28 | 760 | 47 | 765 | 67 |
| 780 | 43 | 780 | 37 | 775 | 27 | 780 | 51 | 775 | 49 |
| | | 860 | 34 | 835 | 19 | 820 | 52 | 860 | 32 |
| | | | | | | 925 | 38 | 915 | 38 |
| 935 | 19 | 942 | 21 | 950 | 36 | 950 | 44 | 950 | 33 |
| 1005 | 23 | 1020 | 26 | | | 1005 | 38 | 1008 | 30 |
| 1035 | 26 | 1035 | 25 | | | 1030 | 39 | 1035 | 33 |
| 1080 | 27 | 1080 | 29 | 1085 | 25 | | | 1080 | 38 |
| 1120 | 26 | 1115 | 39 | 1105 | 24 | 1130 | 59 | 1125 | 39 |
| 1160 | 30 | 1165 | 36 | 1170 | 46 | 1168 | 73 | 1167 | 53 |
| | | | | | | | | 1185 | 54 |
| | | | | 1226 | 33 | 1200 | 65 | 1225 | 46 |
| 1250 | 53 | 1260 | 45 | 1260 | 38 | 1240 | 61 | 1265 | 73 |
| | | | | | | | | 1302 | 53 |
| | | 1355 | 81 | 1360 | 55 | | | | |
| | | | | | | 1380 | 79 | 1374 | 81 |
| 1463 | 60 | 1455 | 57 | 1450 | 30 | 1454 | 79 | 1468 | 68 |
| 1500 | 68 | 1500 | 69 | 1490 | 38 | 1495 | 85 | 1500 | 76 |
| 1540 | 75 | | | | | 1535 | 96 | 1550 | 93 |
| | | 1526 | 86 | 1540 | 66 | | | | |
| 1630 | 87 | 1610 | 84 | 1625 | 58 | 1615 | 97 | 1620 | 86 |
| | | 1640 | 83 | | | 1655 | 95 | 1645 | 81 |
| | | | | | | | | 1685 | 93 |
| | | | | | | | | 1728 | 90 |
| 2265 | 10 | 2265 | 14 | 2265 | 7 | 2265 | 27 | 2265 | 21 |
| 2860 | 42 | 2860 | 44 | 2860 | 26 | 2825 | 61 | 2855 | 46 |
| 2935 | 49 | 2930 | 48 | 2960 | 68 | 2930 | 28 | 2945 | 53 |
| 3080 | 56 | 3080 | 55 | | | 3075 | 70 | 3085 | 58 |
| 3200 | 62 | 3205 | 61 | 3205 | 38 | 3200 | 72 | 3210 | 65 |
| 3320 | 62 | | | | | | | 3380 | 60 |

---

[10] C. G. Cannon, *J. Chem. Phys.*, **24**, 491 (1956).

compounds, namely II, IV, V and VI two intense bands occur in the 1610–1655 cm$^{-1}$ region ; both these bands may be considered as amide I bands.

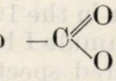
In the region of carbonyl absorption too, in the infrared spectra of cyanoacetylhydrazides V and VI two more very intense bands appear also, one at 1685 cm$^{-1}$ and the other at 1728 cm$^{-1}$. Jones et al. [11,12] find the carbonyl band in the interval between 1735–1742 cm$^{-1}$. We consider that the 1728 cm$^{-1}$ band of the cyanoacetylhydrazide spectra V and VI may be assigned to the C=O stretching vibration of the carboxyl

*1*
**of cyanoacetylhydrazide derivatives**
**tion** %

| VI | | VII | | VIII | | IX | | Assignments |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\tilde{\nu}_{cm^{-1}}$ | $i$ | $\tilde{\nu}_{cm^{-1}}$ | $i$ | $\tilde{\nu}_{cm^{-1}}$ | $i$ | $\tilde{\nu}_{cm^{-1}}$ | $i$ | |
| 472 | 36 | | | | | | | |
| 520 | 34 | | | | | 520 | 43 | |
| 575 | 49 | 560 | 47 | 560 | 55 | | | |
| 617 | 71 | 617 | 45 | 620 | 54 | 600 | 43 | amide VI |
| 690 | 62 | 700 | 54 | 700 | 51 | 700 | 67 | $\nu_4$ ; (C−H) \| |
| 705 | 90 | 700 | 54 | 700 | 51 | 725 | | amide V, ($\overline{N}$−H) ⊥ |
| 760 | 81 | | | 760 | 64 | 757 | 60 | amide IV, δ(O=C−N) |
| 725 | 39 | 780 | 47 | 780 | 43 | 778 | 55 | |
| 860 | 42 | 835 | 43 | 860 | 37 | 855 | 29 | δ(=CH) |
| 915 | 56 | | | 930 | 35 | | | |
| 950 | 48 | 930 | 25 | 950 | 36 | 930 | 30 | $\nu_2$ ; (C−C) st. |
| 1008 | 29 | | | 1010 | 35 | 1005 | 35 | δ($CH_2$) |
| 1035 | 32 | 1035 | 51 | 1040 | 46 | 1035 | 33 | $\nu_{14}$, δ(CH)\|\| |
| 1080 | 44 | | | 1060 | 47 | 1080 | 38 | |
| 1125 | 44 | 1120 | 44 | 1135 | 46 | 1120 | 37 | ν(N−N) |
| 1169 | 69 | 1185 | 64 | 1170 | 48 | 1168 | 49 | $\nu_{17}$, δ(CH)\|\| |
| 1185 | 68 | | | | | | | ν(C−O) |
| 1225 | 47 | | | | | | | amide III, δ(N−H) |
| 1265 | 89 | 1260 | 73 | 1260 | 53 | 1245 | 50 | |
| 1302 | 55 | 1315 | 63 | | | 1325 | 59 | |
| | | | | | | | | ν($NO_2$) sym. |
| 1374 | 94 | 1380 | 58 | | | | | δ($CH_3$) sym. |
| 1470 | 72 | 1475 | 69 | 1455 | 69 | 1460 | 68 | δ($CH_3$) asym. ; δ($CH_2$) |
| 1500 | 84 | 1500 | 75 | 1490 | 76 | 1490 | 70 | amide II |
| 1550 | 99 | 1528 | 90 | 1550 | 79 | 1545 | 73 | |
| | | | | | | | | ν($NO_2$) asym. |
| 1620 | 82 | 1622 | 92 | | | 1615 | 87 | amide I, ν(C=O) |
| 1647 | 66 | | | 1645 | 90 | 1645 | 89 | |
| 1685 | 98 | | | | | | | |
| 1728 | 99 | | | | | | | ν(C=O) |
| | | 2275 | 14 | 2265 | 21 | 2265 | 20 | ν(C=N) |
| 2860 | 42 | 2850 | 51 | 2860 | 55 | 2860 | 49 | ν($CH_2$) st. sym. |
| | | 2940 | 59 | 2930 | 51 | 2935 | 58 | ν($CH_2$) st. asym. |
| 3090 | 52 | | | 3075 | 66 | | | $\nu_{12}$, (CH) st. |
| | | 3200 | 71 | 3200 | 78 | 3200 | 68 | ν(N−H) st. |
| 3375 | 73 | 3340 | 68 | 3350 | 71 | 3340 | 64 | |

---

[11] R. N. Jones, P. Humphries and K. Dobriner, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 956 (1950).
[12] H. R. Snyder and J. N. Brewster, *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 241 (1949).

group  $-\mathrm{C}\begin{smallmatrix}{/\!\!/}\mathrm{O}\\ \backslash\,\mathrm{O}\end{smallmatrix}$ involved in these two hydrazides. None of the other cyanoacetylhydrazides have this absorption band. The shift towards lower frequencies of this band of the two cyanoacetylhydrazides versus the corresponding band of the saturated esters is due to the influence of the conjugation with the aromatic ring. As for the 1685 cm$^{-1}$ band, it does not occur in the spectra of the other cyanoacetylhydrazides, but appears between 1675 and 1690 cm$^{-1}$ in some of the substituted hydrazides of the $\alpha$-benzoylamino-furilacrylic acid.[1] This band can be considered also amide I band. The splitting of C=O frequency in the case of these hydrazides, splitting observed also by Mashima[4] in the hydrazides of some aromatic acids, may be assigned to the interaction between the vibration of the two carbonyl groups of the CONHNHCO group.

In the spectral interval 1500–1550 cm$^{-1}$ the cyanoacetylhydrazides show two intense absorption bands, one near 1540 cm$^{-1}$ and the other close to 1500 cm$^{-1}$, as indicated in table 1. These bands are located in the region of the amide II band, one of the secondary amides. In the spectrum of the cyanoacetic acid hydrazide (fig. 2) as well as in the case of the other hydrazide fragments [1] which include a single —CONH— group, only the 1500 cm$^{-1}$ band occurs. It is probable that the characteristic vibration of amide I is splitted due to the coupling between the in-plane deformation vibration of those two N—H bonds of the —CONHNHCO— group of the cyanoacetylhydrazides of the substituted cinnamic acid molecule, thus explaining the presence of two amide II bands, one in 1540 cm$^{-1}$ and the other in 1500 cm$^{-1}$. As for the origin of the amide II band, from the comments of various authors [3,6,7,13] it appears that the vibration produced by this band is to a great extent due to the frequency of the in-plane deformation vibration of the N—H bond and only to a small extent to the C—N stretching frequency.

*Other bands induced by the vibrations of the —CONHNHCO— group.* Amide III band, like amide II band, occurring in the 1200–1300 cm$^{-1}$ region, is assigned to a compound vibration in which are involved as well the $\delta$ (N—H) vibration as especially the C—N stretching vibration. We consider that the medium intensity band, which appears between 1240 and 1265 cm$^{-1}$ in our cyanoacetylhydrazide investigated spectra, may be considered as an amide III band. As indicated in table 2 some of these hydrazides reveal also a second band at about 1225 cm$^{-1}$ which also corresponds to amide III. Such a splitting of the amide III band has been also noticed by Mashima[14] in certain hydrazides of aliphatic acids. This assignment is based upon shifting observed in the corresponding deutered com-

---

[13] H. Lenormand, *Liebigs Ann. Chem.*, **12**, 459 (1950).
[14] M. Mashima, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **35**, 425 (1962).

pound. The explanation of the splitting in this case is analogous to that given for the splitting of the amide II band.

*Table 2*

**Amide bands in the spectra of cyanoacetylhydrazide derivatives in $cm^{-1}$**

| Amide | I | II | III | IV | V | VI | VII | VIII | IX |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| I | 1630 | 1610 | 1625 | 1615 | 1620 | 1620 | 1622 |  | 1615 |
|  |  | 1640 |  | 1655 | 1645 | 1647 |  | 1645 | 1645 |
|  |  |  |  |  | 1685 | 1685 |  |  |  |
| II | 1500 |  |  | 1495 | 1500 | 1500 | 1500 | 1490 | 1490 |
|  | 1540 | 1526 | 1540 | 1535 | 1550 | 1550 | 1528 | 1550 | 1545 |
| III |  |  | 1220 |  | 1225 | 1225 |  |  |  |
|  | 1250 | 1260 | 1260 | 1240 | 1265 | 1265 | 1260 | 1260 | 1250 |
| IV |  | 750 | 740 | 760 | 760 | 760 |  | 760 | 757 |
|  | 780 | 780 | 775 | 780 | 775 | 775 | 780 |  | 778 |
| V | 705 | 700 | 715 | 705 | 705 | 705 | 700 | 700 | 725 |
| VI | 615 | 615 | 600 |  | 617 | 617 | 617 | 620 | 600 |

In the low frequencies region some absorption bands may be observed in the spectra of the investigated compounds, bands assignable also to vibrations of the —CONHNHCO— group. Thus the 740—760 $cm^{-1}$ band may be assigned to the skeleton deformation vibration of the O=C—N group, band called also amide IV. Miyazawa[8] states that this band remains almost unshifted in the N-deutered secondary amides versus the same band of the corresponding undeutered amides, unlike the amide VI band, which occurs at about 600 $cm^{-1}$ in the molecule with the $—NHCOCH_2—$ group and which fades through deuteration. The cyanoacetylhydrazide derivatives develop such a structure in their molecules, so that the 600—617 $cm^{-1}$ band may be considered as amide VI band. The 780 $cm^{-1}$ band is assignable to amide IV band. The splitting of amide IV band is due to the interaction of the vibrations of the two O=C—N groups from the —CONHNHCO— structure. With regard to the intense 700 $cm^{-1}$ band, which is shifted at about 530 $cm^{-1}$ by N-deutering the secondary amides,[7] is assignable to the out-of-plane deformation vibration of the N—H bond, that is to say it is considered as an amide V band, as indicated in table 2, where all the amide bands are included. To a vibration of the —CONHNHCO— group may be assigned as well the less intense but distinct band which occurs at about 1115—1125 $cm^{-1}$ and is produced by the stretching vibration of the N—N bond. This band appears also in spectra of substituted hydrazides derived from the furfurylic acid, as well as in the hydrazide of the cyanoacetic acid. Mashima[14] finds it at 1130—1143 $cm^{-1}$ in some hydrazides of aliphatic acids.

*Bands of the —C≡N group*. For the assignment of the band corresponding to this bond, with the same experimental device we have obtained the absorption spectrum of the cyanoacetic acid hydrazide ($H_2NNHCOCH_2CN$), which constitutes a fragment of the molecular structure of the cyanoacetylhydrazide derivatives. As it may be noticed in figure 2, in the spectrum of this hydrazide occurs an intense band at 2265 $cm^{-1}$. The band is due to the stretching vibration of the $-C{\equiv}N$ bond. In the cyanoacetylhydrazide derivatives spectra the characteristic nitrile band appears also at 2265 $cm^{-1}$ but, as it may be seen in figure 1, it generally occurs as weak band and for the IV and VI compounds, only as inflexion points. As less intense band too it also appears in the previously investigated substituted hydrazides.[1] Skinner and Thompson[15] as well as Marvel et al.[16] have established that the intensity of band $-C{\equiv}N$ is function of the structure of the molecule. Comparing the intensity of the nitrile band of the cyanoacetylhydrazide derivatives with the intensity of this band of the compounds with less complex molecule as for example the $NH_2NHCOCH_2CN$ and the nitriles investigated by Skinner and Thompson it may be stated that the intensity of the nitrile band is weaker for the compounds with a higher number of atoms in the molecule.

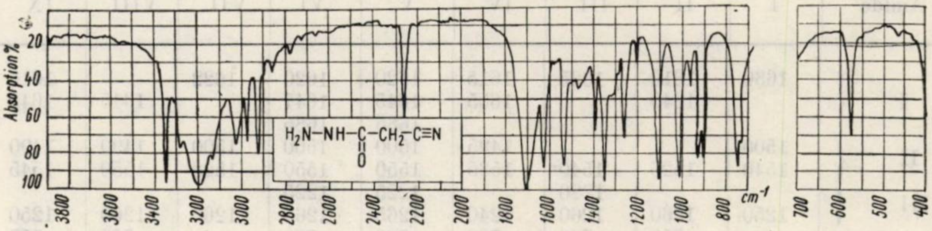
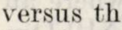


Fig. 2. — Infrared spectra of cyanoacetylhydrazide.

*The band of the $NO_2$ group*. Among the investigated compounds the II and III hydrazides show two accurate, intense bands, one in 1355 $cm^{-1}$ (II) and 1360 $cm^{-1}$ (III) and the second at 1526 $cm^{-1}$ for II and at 1540 $cm^{-1}$ for III. These two hydrazides are the only ones which include in their molecules the $NO_2$ group so that both bands are assigned to the vibrations of this group, namely band 1355—1360 $cm^{-1}$ to the $NO_2$ symmetrical stretching vibration and band 1526—1540 $cm^{-1}$ to the antisymmetrical stretching vibration. In the case of the II hydrazide in which the benzenic nucleus is substituted in the para position, the band corresponding to the antisymmetric stretching vibration is shifted towards the low frequencies, versus the compound which has group $NO_2$ located in the meta position; this is due to the growth of the contribution of the ionic resonance form  $>C{=}\overset{\oplus}{N}(O^{\ominus})_2$ in the case of the para substituted compound. Kvoss and Fassel[17] observe the shift of this band in the para substituted nitrobenzenic compounds, while the band corresponding to the symmetric vibration is little affected by the substituents located in the para position. We observe that the II and III hydrazides, in whose spectra these two bands occur, do not show in the 850 cm$^{-1}$ region an absorption different of that of hydrazides which do not contain the $NO_2$ group in their molecule, so that, in agreement with J. Brown,[18] the present study does not bring any proof concerning the occurrence in this spectral region of the C—N band of the nitro-aromatic compounds. The 860 cm$^{-1}$ band is assignable rather to an out-of-plane C—H deformation vibration of the aromatic ring, because it appears as well in the cyanoacetylhydrazide derivatives, as in the substituted hydrazides[1] and in the hydrazides which involve in their molecule the aromatic ring, but is not present in the cyanoacetic acid hydrazide which does not contain this ring.

---

[15] M. W. Skinner and H. W. Thompson, *J. Chem. Soc.*, **1955**, 487.

[16] C. S. Marvel, N. O. Brace, F. A. Miller and A. R. Johnson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 34 (1949).

[17] R. D. Kvoss and V. A. Fassel, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 4225 (1956).

*Band of the $CH_3$ and $CH_2$ groups.* The stretching vibrations of these two groups induce absorption bands in the same spectral region, so that the $CH_3$ corresponding stretching vibrations cover those of the $CH_2$ group mentioned higher up.

The hydrazides IV, V and VI show an intense band at about 1374—1380 cm$^{-1}$ which does not appear in the other compounds. This band is assignable to symmetric deformation vibration of the methyl group. For VII in which the methyl group is bonded to an oxygen atom, this band appears only as an inflexion point.

All the nine cyanoacetylhydrazide derivatives present an absorption band at approximately 1450—1470 cm$^{-1}$ which is of medium intensity in the compounds which include in their molecule only the $CH_2$ group, but is intense in the molecules which contain also the $CH_3$ group. This band is assigned to the asymmetric deformation vibration of the $CH_3$ group, which is superposed by the deformation band of the methylene. We consider that bands 1070 cm$^{-1}$ and 1005—1020 cm$^{-1}$ may be assigned also to certain deformation vibrations of the methyl and methylene groups. The first band which is shown only by the compounds which also include in their molecule the group methyl may be assigned to the $CH_3$ rocking vibration and the second one which occurs in eight of the nine compounds, to the $CH_2$ rocking vibration.

*Bands of the aromatic ring.* In the spectra of the investigated compounds characteristic bands of the aromatic ring can be observed. We point out the bands induced by the four normal vibrations, active in the infrared, of the benzenic ring. According to the notation used by G. Herzberg[5] we consider that the following assignments may be made : the 670—690 cm$^{-1}$ band, to $\nu_4$ vibration, which is out-of-plane $(C-H)\perp$ deformation vibration; band 1035 cm$^{-1}$ is assigned to $\nu_{14}$ vibration, in-plane $\delta(C-H)\|$ deformation vibration; band 1450—1470 cm$^{-1}$ is assigned to $\nu_{13}$ vibration, C—C stretching vibration; this band is superposed on the $\delta(CH_2)$ band and on the $\delta(CH_3)$ asymmetric band; the 3075—3090 cm$^{-1}$ band is assigned to the C—H stretching vibration $\nu_{12}$. To the aromatic ring may also be assigned the 950 cm$^{-1}$ band, as well as the 1165—1170 cm$^{-1}$ one; they are assigned to two vibrations inactive in the infrared,[19] the first band assigned to the $\nu_2$ stretching vibration C—C, and the second, to the $\delta(C-H)\|$ in-plane deformation vibration $\nu_{17}$. These two bands do not appear in cyanoacetic acid hydrazide, but occur in all the hydrazides which contain the benzenic ring in their molecule.

---

[18] J. F. Brown Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 6341 (1955).

[19] D. Bîrcă-Gălățeanu, *Rev. Chim.* (*Acad. R.P.R.*), **7**, 51 (1962).

*Assignment of other bands.* Compounds V and VI display an accurate band at 1185 $cm^{-1}$. We consider that this band is assignable to the C—O vibration of the carboxyl group. Such a band is shown by all the esters.

The 760 $cm^{-1}$ band of the VIII hydrazide spectrum is more accurate than in the spectra of the other compounds. It is probable that the band which corresponds to the vibration of bond C—Cl included in the VIII molecule is superposed on amide IV band.

To conclude it may be stated that in the infrared absorption spectra of the new synthetized derivatives of the cyanoacetylhydrazide the presence of the bands which may be assigned to the vibrations of the —CONHNHCO— group is ascertained. Firstly the amide type bands are perceived, as well as the bands which correspond to other constituents of the molecule, thus confirming the presence of the characteristic functional groups included in the structure of the substituted hydrazide molecules which have been investigated.

We are greatly indebted to Acad. Prof. Dr. Eng. C. Nenitzescu for giving us the opportunity to utilize the spectral device, as well as to M. Elian, researcher from the Academy of the R.P.R., for his aid in obtaining the spectra.

Revue Roumaine de Chimie, **9**, 215—228 (1964)

# CONTRIBUTIONS À L'ÉTUDE DES THIAZOLS.
# VII. ÉTUDE COMPARATIVE DES SPECTRES INFRAROUGES DE QUELQUES DÉRIVÉS THIAZOLIQUES DI- ET TRISUBSTITUÉS

A. SILBERG, ERICA HAMBURG, Z. FRENKEL et L. CORMOŞ

**Laboratoire de Chimie Organique, Faculté de Chimie, Université Babeş-Bolyai, Cluj**

*Reçu le 5 novembre 1963*

**On expose les résultats de l'analyse spectrale d'un nombre de 12 dérivés nouveaux du thiazol di- et trisubstitué, étude qui complète dans une grande mesure les données antérieures lacunaires, concernant les spectres IR des thiazols, en particulier de ceux 2,4-disubstitués.**

**On a effectué une étude systématique, comprenant les vibrations squelettiques à côté de celles provoquées par les substituants, liés directement ou indirectement au noyau thiazolique.**

**Les résultats des auteurs confirment dans la plupart des cas les données trouvées dans la littérature pour les substances analogues.**

Dans une série de travaux antérieurs,[1, 2, 3, 4] nous avons étudié les synthèses et le comportement de quelques dérivés thiazoliques di- et trisubstitués, nouvellement préparés. Afin d'obtenir quelques données supplémentaires en ce qui regarde la structure intime de ces dérivés, nous avons effectué continûment une étude comparative de leurs spectres IR, en poursuivant par cette voie de saisir quelques aspects concernant l'interaction qui existe entre le noyau thiazolique et ses substituants.

Notre étude s'occupe des dérivés thiazoliques mentionnés dans le tableau 1 du présent travail. Dans notre étude nous nous sommes servi aussi de quelques données comparatives, parues récemment, par suite des recherches effectuées sur le noyau thiazolique. [5–14]

---

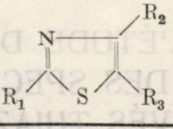
[1] A. Silberg, Z. Frenkel et L. Cormoş, *Studia Univ. Babeş-Bolyai, Ser. Chemia*, (1962) 23.

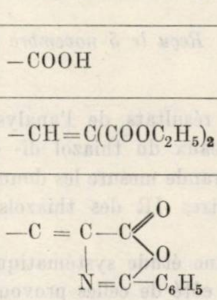
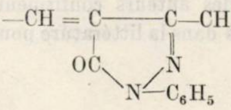
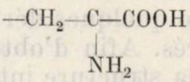
[2] A. Silberg, Z. Frenkel et L. Cormoş, *Studia Univ. Babeş-Bolyai, Ser. Chemia*, *1*, 273 (1963).

[3] A. Silberg, Z. Frenkel et L. Cormoş, *Chem. Ber.*, **96**, 2992 (1963).

[4] A. Silberg, Z. Frenkel et L. Cormoş, *Studia Univ. Babeş-Bolyai, Ser. Chemia*, (1963) (sous presse).

*Tableau 1*



| Dérivé | $R_1$ | $R_2$ | $R_3$ | Littérature |
|---|---|---|---|---|
| I | $-C_6H_4-NO_2(p)$ | $-CHO$ | $-H$ | 1 |
| II | $-C_6H_4-NO_2(p)$ | $-CH=CH-COOH$ | $-H$ | 1 |
| III | $-C_6H_4-NO_2(p)$ | $-COOH$ | $-H$ | 2 |
| IV | $-C_6H_4-NO_2(p)$ | $-CH=C(COOC_2H_5)_2$ | $-H$ | 4 |
| V | $-C_6H_4-NO_2(p)$ |  | $-H$ | 1 |
| VI | $-C_6H_4-NO_2(p)$ |  | $-H$ | 4 |
| VII | $-C_6H_4-NH_2(p)$ |  $-CH_2-\underset{NH_2}{\underset{\mid}{C}}-COOH$ | $-H$ | 1 |
| VIII | $-C_6H_5$ | $-CH=CH-COOH$ | $-H$ | 1 |
| IX | $-NH-NO_2$ | $-CH_2Cl$ | $-NO_2$ | 3 |
| X | $-NH-CO-CH_3$ | $-CH_2Cl$ | $-NO_2$ | 3 |
| XI | $-NH-CO-CH_3$ | $-CHO$ | $-NO_2$ | 3 |
| XII | $-NH-CO-CH_3$ | $-CH=\underset{O}{\underset{\downarrow}{N}}-C_6H_4-C(CH_3)_2(p)$ | $-NO_2$ | 3 |

Le thiazol non substitué possède une structure cyclique pentagonale plane. Ayant un nombre de huit atomes, il doit présenter $(8 \times 3) - 6 = 18$ vibrations normales non dégénérées, actives dans le domaine infrarouge et qui appartiennent aux modes de symétrie A′ et A″.

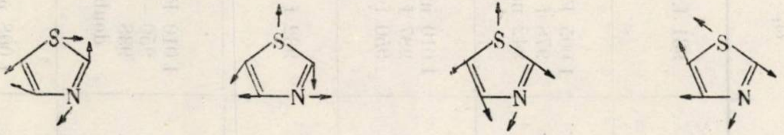
En supposant, dans ce cas, que les atomes d'hydrogène forment une masse unique avec les atomes de carbone, nous admettons que neuf vibrations proviennent du noyau thiazolique. Ceci, en ce qui concerne le cycle du thiazol proprement dit. Les neuf autres vibrations naissent à cause du déplacement des atomes d'hydrogène par rapport au cycle.[5]

En faisant une comparaison systématique des données spectrales récemment obtenues, concernant le cycle thiazolique et nos propres recherches (tableau 1), nous sommes arrivés aux résultats suivants :

## A. VIBRATIONS DU CYCLE THIAZOLIQUE

Celles-ci sont sous-divisées en trois catégories :

a) *Vibrations de valence du cycle thiazolique (entre 1600—1250 cm*$^{-1}$)



$\nu$ 15A′ $\nu_6$ A′ $\nu_5$ A′ $\nu_{14}$ A′ (*a*)

$\omega_4$ $\omega_7$ $\omega_5$ $\omega_6$ (*b*)

Notations : (*a*) de Lord et Miller[5] ; (*b*) de Lecomte.[8]

En se fondant sur les valeurs des vibrations prévues théoriquement, Chouteau[5] trouve les valeurs suivantes : 1520, 1475, 1377 et 1119 cm$^{-1}$. Taurins[6] ne confirme l'existence que de trois bandes d'absorption, notamment celles de 1615, 1485 et 1365 cm$^{-1}$, tandis que Randall n'attribue que deux bandes à ce mode de vibrations, celles de 1620 et 1475 cm$^{-1}$ qu'il dénomme thiazol I et II.[7]

Dans la série de substances que nous avons analysées, nous avons retrouvé une bande correspondante aux vibrations $\omega_4$, $\omega_5$, $\omega_7$ et $\omega_6$ entre 1620—1600, 1495—1475, 1375—1395 et 1112—1175 cm$^{-1}$. Nos résultats sont indiqués dans le tableau 2. (Quelquefois ces bandes se superposent à celles du noyau benzénique). Nos données confirment pleinement les résultats analytiques de Chouteau.[5]

---

[5] J. Chouteau, G. Davidovici, J. Metzger, M. Azzaro et M. Poite, *Bull. Soc. chim. France*, **10**, 1794 (1962).

[6] Taurins, Fenyes et R. N. Jones, *Canad. J. Chem.*, **35**, 423 (1957).

[7] H. M. Randall, R. G. Fowler, N. Fuson et J. R. Dangl, Infrared determination of organic structures. D. Van Nostrand, New York, 1961, p. 210.

[8] J. Lecomte, *Bull. Soc. chim. France*, **1946**, 415.

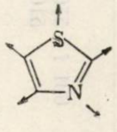
*Tableau 2*

| Dénomination de la subst. | $\omega_4$ | $\omega_7$ | $\omega_5$ | $\omega_6$ | $\omega_1$ | $\omega_2$ | $\omega_3$ | $\gamma_1$ $\gamma_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Thiazol | 1 615<br>1 620 m | 1 485<br>1 475 F. F. | 1 385<br>1 377 F. F. | 1 119 F | 931 f. f. | 879 F | 858 F | 662 |
| I | 1 612 m | 1 470 m | 1 380 f | 1 150 m | 1 005 F<br>978 f<br>942 m | 870 m | 806 m | 523 f |
| II | 1 605 F | 1 492 m | 1 420 m | 1 200 m<br>1 112 f | 1 010 m<br>987 f<br>950 f | 880 m | 830 f | 600 f 550 f<br>582 f |
| III | 1 605 F | 1 468 m<br>1 495 m | 1 412 m<br>1 385 m | 1 112 m | 932 f | 870 m | 830 f | 635 f, 550 f. f. |
| IV | 1 602 F | 1 465–<br>1 480 m<br>doubl. | 1 380 F | 1 112–<br>1 119 m<br>doubl. | 1 010 F<br>950–<br>938<br>doubl. | 882<br>872 m | 830 f | 602 m, 558 f |
| V | 1 602 F | 1 455<br>1 495 m | 1 390 f<br>1 435 m | 1 150 m<br>1 112 m<br>doubl. | 1 008 m<br>932 f | 885 m | 820 f. f.<br>782 f | 610 f.f. 588 m<br>570 m |

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| VI | 1 600 F. F. | 1 468<br>1 472 m<br>1 475 m | 1 372 F | 1 115–<br>1 118 m<br>doubl. | 1 008 F. F.<br>932 m | 885 f | 810 m | 604 f, 575 m |
| VII | 1 620 F. F. | 1 522 F. F. | 1 435 F | 1 140 m<br>1 130 | 1 002 m<br>970 f .f.<br>908 f | 875 m | 835 F | 607 m, 523 m |
| VIII | 1 620 f. f. | 1 495 m | 1 435 F | 1 175 m | 1 008 m<br>980 m<br>908 f | 890—875 f | | 605 f, 557 f |
| IX | 1 612 m | 1 485 F | 1 420 m | 1 140 m | 1 002 m<br>935 f | 905 m<br>855 f.f. | 825 f | 601 f 570 f<br>510 f |
| X | 1 620 m | 1 470 F. F. | 1 375 F | 1 140 m | 1 002 F<br>980 m<br>908 f | — | 830 F | 602 f 500 f<br>550 f<br>595 f |
| XI | 1 695 F | 1 470 m | 1 380 m | 1 150 m | 978 f | 870 m | — | — |
| XII | 1 620 F | 1 485 F | 1 380 F | 1 146 F | 1 000 m<br>932 f | 890 m | 852 f. f. | 615 f 517 f<br>605 f 535 f |

Dans tous les tableaux nous indiquons les intensités par;
F.F. = très intense, F = intense, m = moyenne, f = faible,
f. f. = très faible.

b) *Vibrations de pulsation* (*entre 1150 et 800* $cm^{-1}$)

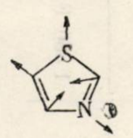


$\nu$ 3A′

$\omega_1$

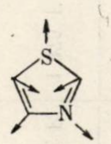
Etant très symétrique, ce mode de vibrations donne des absorptions très faibles dans le IR. Chouteau[5] attribue à ce mode de vibrations une bande située à 931 $cm^{-1}$, d'intensité très faible. Dans le cas de thiazols substitués, cette bande subit les changements provoqués par la symétrie, qui se manifestent par les modifications de la fréquence et de l'intensité. C'est pourquoi il existe une dose d'incertitude en ce qui concerne la provenance de ces bandes d'absorption. Toutefois, dans le cas des substances étudiées, on a trouvé pour la vibration $\omega_1$ une bande suffisamment invariable, en tenant compte de l'espèce et du nombre de substituants, notamment près de 1005 $cm^{-1}$, ayant une intensité moyenne ou faible. Il n'y a que dans le cas de la substance VI que cette bande acquiert une forte intensité. Dans les spectres de ces substances on observe en plus une bande faible à 908—935 $cm^{-1}$. Dans le tableau 2, sont notées les fréquences des vibrations $\omega_1$, que l'on observe dans le domaine de 1150—800 $cm^{-1}$. Pour le moment, il nous est difficile de préciser quelle est notamment la vibration de pulsation.

c) *Vibrations de déformations planes* (*900—600* $cm^{-1}$) *et gauches* (*en dessous de 600* $cm^{-1}$)



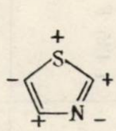
$\nu$ 10A′

$\omega_2$



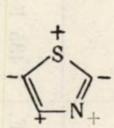
$\nu$ 1A′

$\omega_3$



$\nu$ 18A″

$\gamma_1$



$\nu$ 23A″

$\gamma_2$

En ce qui concerne ces vibrations, les interprétations indiquées dans la littérature sont très différentes.[8, 9, 5] De même, au cas des thiazols, les vibrations $\omega_6$ ou $\nu_{14}$ A′ peuvent être considérées comme des vibrations de déformation à cause de leurs fréquences peu élevées.[5]

Pour le cas des thiazols substitués, les vibrations $\omega_2$ et $\omega_3$ donnent une complexité de bandes intenses, ayant des fréquences si proches que, par ex. dans le cas des dialcoyl-2,5-thiazols, ils présentent un seul maximum assez large à 840 $cm^{-1}$.[5]

---

[9] J. Garach et J. Lecomte, *Bull. Soc. chim. France*, 1946, 423.

Parmi les deux bandes $\omega_2$ et $\omega_3$, celle qui a la fréquence inférieure est la plus influencée par la position des substituants, ce qui justifie son appartenance aux vibrations symétriques $\omega_3$ ou $\nu_1$ A′. Pour les substances que nous avons étudiées, cette même bande est située entre 806 et 858 $cm^{-1}$, tandis que la vibration $\omega_2$ présente des absorptions entre 870 et 890 $cm^{-1}$. De même, on observe que la variation des fréquences de ce genre d'absorption est moins importante dans notre cas.

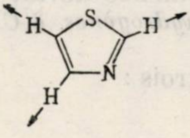
Les vibrations de déformation en dehors du plan $\gamma_1$ et $\gamma_2$ ou $\nu_{18}$ A′ et $\nu_{23}$A″ se manifestent dans le domaine spectral situé entre 500 et 600 $cm^{-1}$. Dans le cas du thiophène, Katritzky [10] attribue une bande de 565 $cm^{-1}$ à la vibration $\gamma_1$ symétrique. D'après Chouteau, cette même bande aurait pu se situer à 662 $cm^{-1}$ dans le cas du thiazol, étant soumise aux grandes variations déterminées par la nature et la position des substituants, disparaissant parfois complètement. Randall et collab.[7] attribuent l'existence de cette bande à une vibration du groupe C—S—C.

Les spectres de nos substances étaient enregistrés dans le domaine spectral 600—400 $cm^{-1}$, domaine que les auteurs mentionnés n'ont pas exploré. Nous y avons trouvé chaque fois une bande approx. à 600 $cm^{-1}$ ainsi qu'une autre à 588—510 $cm^{-1}$, qu'on pourrait attribuer aux modes de vibrations $\gamma_1$ et $\gamma_2$. Toutes les deux ont des intensités faibles ou très faibles (tableau 2).

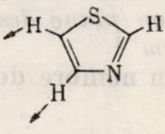
## *B*. VIBRATIONS DES ATOMES D'HYDROGÈNE LIÉS AU CARBONE THIAZOLIQUE

### a) *Vibrations de valence des atomes d'hydrogène* ν(CH)

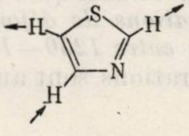
Celles-ci se manifestent dans le domaine spectral situé à 3125—3000 $cm^{-1}$. Chouteau [5] trouve pour le thiazol deux bandes dans ce domaine, à 3106 et 3077 $cm^{-1}$. De même, Sheinker et collab. [11] trouvent deux bandes à 3125 et à 3090 $cm^{-1}$. D'après Chouteau, la bande la plus intense, celle de 3077 $cm^{-1}$, peut être attribuée à la vibration de valence $\nu\,(CH)_3$, celle de 3106 $cm^{-1}$ à la vibration $\nu\,(CH)_1$. La vibration $\nu\,(CH)_2$ est probablement fort peu active dans le domaine IR.



$\nu(CH)_1$



$\nu(CH)_2$



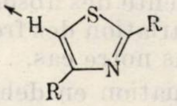
$\nu(CH)_3$

Dans le cas de nos substances, substituées en 2, 4, nous nous attendions à une seule absorption, due à la vibration ν(CH). D'après les données qui résultent du tableau 3, ces dérivés n'ont qu'une seule bande, située approx. à 3100 cm$^{-1}$.

---

[10] A. R. Katritzky, *Quart. Rev.*, **13**, 353 (1959).

[11] N. Sheinker et collab., *Zhur. fiz. Khim.*, **33**, 2096 (1959).



ν (CH)

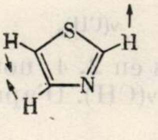
A l'exception du cas dans lequel la vibration ν(CH) a été masquée par l'absorption du groupement OH, qui se trouvait dans la molécule, cette vibration apparaît nettement, ayant une forte intensité. Cette bande disparaît chez les dérivés 2,4,5-trisubstitués (fait auquel nous nous attendions, étant donné que par suite de l'absence des atomes d'hydrogène, liés au noyau thiazolique, leur vibration de valence devait disparaître).

*Tableau 3*

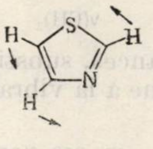
| Substance | ν (CH) | δ (CH) | γ (CH) |
|---|---|---|---|
| I | 3 089 F | 1 232 f | 714 f |
| II | 3 101 F | 1 232 f | 718 f |
| III | 3 088 F | 1 232 m | 718 m |
| IV | 3 093 F | 1 238 m | 718 f.f. |
| V | 3 130 m.F. | 1 232 f | 715 m |
| VI | 3 102 F | 1 238 f | 718 m |
| VII | 3 100 m | 1 232 f | 718 f |
| VIII | 3 095 F | 1 232 m.f. | 718 f.f. |

b) *Vibrations de déformation plane des hydrogènes* δ(*CH*) (*symétrie A′*) *comprises entre 1250–1000 cm*$^{-1}$

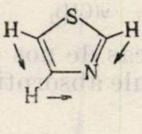
Ces vibrations sont aussi en nombre de trois :



δ $(CH)_1$

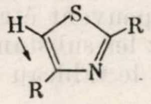


δ $(CH)_2$



δ $(CH)_3$

Dans le cas des substances substituées en 2 et 4, nous pouvions nous attendre à une seule vibration de déformation, située dans un même plan

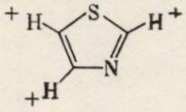


δ (CH)

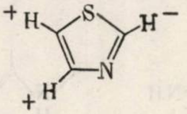
Il est difficile de préciser exactement la provenance de cette bande, parce que dans ce même domaine sont situées aussi de nombreuses bandes intenses, appartenant aux groupements méthyliques et éthyliques de substituants. Les avis des divers auteurs concernant ce problème sont encore divergents. Au surplus, la bande correspondant au mode de vibration δ(OH) peut être sujette aux déplacements sous l'influence de substituants, ce qui complique davantage l'interprétation.

Roussel[12] a enregistré les spectres de quelques deuthérothiazols, dont il se servit pour évaluer ces vibrations, comme il suit : 1318, 1238 et 1038 $cm^{-1}$. Il les attribue aux vibrations de : $\delta(CH)_3$, $\delta(CH)_2$ et $\delta(CH)_1$.

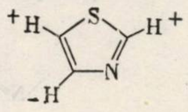
c) *Trois vibrations de déformation hors du plan des atomes de l'hydrogène liés au carbone thiazolique* $\gamma$*(CH) (symétrie A'') entre 1000 et 600* $cm^{-1}$



$\gamma\ (CH)_1$

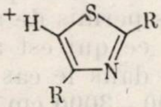


$\gamma\ (CH)_2$



$\gamma\ (CH)_3$

Au cas des substances substituées en 2,4 nous aurons de même une seule vibration de ce genre :



γ (CH)

J. Chouteau[5] trouve trois bandes pour le thiazol : 797, 723 et 716 $cm^{-1}$. Au cas où le plan de tous les atomes d'hydrogène est déplacé simultanément dans la même direction, par rapport au plan du noyau thiazolique, les trois bandes de ce mode de vibrations devront produire une bande d'absorption de plus grande intensité.[8, 9]

---

[12] P. ROUSSEL et J. METZGER, *Bull. Soc. chim. France, 11—12*, 2075 (1962).

C'est pourquoi Chouteau a attribué au mode de vibration $\gamma(CH)_1$ la bande située à 797 $cm^{-1}$ et, par conséquent, la bande de 720 $cm^{-1}$ au mode $\gamma(CH)_2$, et la bande de 716 $cm^{-1}$ au mode $\gamma(CH)_3$. Naturellement, ces bandes sont absentes chez les thiazols substitués en 2, 4 et 5 (IX, X, XI).

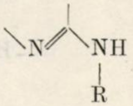
Les spectres des thiazols substitués en 2 et 4, que nous avons enregistrés, ont révélé les bandes qui peuvent être attribuées au mode de vibration $\gamma(CH)$, étant absentes chez les substances VIII et IX. Les fréquences de ces bandes sont notées dans le tableau 3.

## C. VIBRATIONS DES SUBSTITUANTS

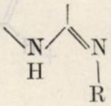
Les modifications de fréquences de certains substituants, en comparaison avec leurs fréquences habituelles que l'on connaît pour des composés benzéniques ou aliphatiques, dépendent de l'interaction électronique qui a lieu entre le noyau thiazolique et le substituant. En se servant de l'équation d'Hammett, l'ampleur de ces modifications peut être mise en connexion avec le degré de l'interaction.

a) *Groupe* -NH-*thiazol*

Etant donné que chez les composés hétérocycliques, qui contiennent des groupements substituants aminés, devient possible l'existence de formes tautomères (*a* et *b*), nous avons analysé ce problème dans le cas des composés IX et XII, en faisant simultanément une comparaison avec les spectres de quelques thiazols, substitués en 2 avec le groupement $CH_3CONH$.[3]



*a*



*b*

Les formes *a* et *b* peuvent coexister simultanément dans certains cas. D'après Sheinker et collab.,[11] l'apparition de la forme *b* est d'autant plus possible que la nature du substituant est plus électronégative par rapport à l'atome d'azote de noyau thiazolique. En nous fondant sur cette observation, nous nous sommes permis de supposer que, dans notre cas, la forme imino serait absente, ce qui est aussi en concordance avec les résultats obtenus par Sheinker dans le cas où R est un acétyle. De fait, dans le domaine spectral de 3600 – 3000 $cm^{-1}$, nous avons trouvé constamment chez les substances de ce type (X, XI) une bande large entre 3210 et 3245 $cm^{-1}$, d'intensité moyenne, qui ne peut être attribuée qu'à une vibration $\nu(NH)$ qui fait partie d'un pont d'hydrogène. Elle est apparue, sans doute, par suite d'une vibration $\nu(NH)$ du groupement amidique, où l'hydrogène forme un pont avec l'oxygène du groupe $C = O$. En même temps, les vibrations caractéristiques du noyau thiazolique se font reconnaître, ce qui constitue aussi une analogie entre ces substances et les autres thiazols. Par contre, si le substituant est du type $CH_3CONH$-, la vibration du groupe carbonylique apparaît dans le domaine spectral, qui est caractéristique au carbonyle amidique, c'est-à-dire à 1680—1640 $cm^{-1}$. La substance XII représente une exception, ayant le spectre IR perturbé par la présence dans sa molécule du N-oxyde. Chez cette substance on trouve l'absorption $\nu(CO)$ à 1715 $cm^{-1}$. D'après Sheinker, [11] ces absorptions carbonyliques dans le cas des imidothiazols devraient souffrir un déplacement vers les nombres d'ondes plus bas.

En conclusion, nous pouvons affirmer que, dans le cas des substances X, XI, XII analysées à l'état solide, nous n'avons pas pu constater la présence d'une tautomérie, ces substances possédant une structure amidique à l'état solide.

b) *Groupe* $NO_2$-*thiazol*

Pour -$NO_2$ aromatique on trouve dans la littérature un domaine spectral de 1565—1510 $cm^{-1}$ $\nu_{as}$ $(NO)_2$ et de 1365—1335 $cm^{-1}$ $\nu_s$ $(NO_2)$,[13] respectivement 1570—1500 et 1370—1300 $cm^{-1}$.[14] Ces deux vibrations de valence absorbent aux fréquences plus basses, si le noyau hétérocyclique devient donneur d'électrons.[10] C'est ainsi, par ex., dans le cas où le noyau thiazolique porte un groupe $NO_2$ au voisinage d'un substituant électronégatif.

Pour $\nu(NO_2)$ les dérivés IX, X, XI, XII donnent des absorptions aux nombres des ondes suivants :

| | $\nu_{as}(NO_2)$ $cm^{-1}$ | $\nu_{sim}(NO_2)$ $cm^{-1}$ |
|---|---|---|
| IX | 1 540 | 1 350 |
| | 1 520 | 1 320 |
| | 1 510 | 1 310 |
| X | 1 540 | 1 320 |
| | | 1 330 |
| XI | 1 500 | 1 310 |
| | 1 540 | |
| XII | 1 555 | 1 345 |
| | 1 540 | 1 320 |

Il s'ensuit que les absorptions dues aux vibrations $\nu_{as}$ et $\nu_s$ du groupe $NO_2$ lié aux thiazols sont incluses dans le même domaine, qui est indiqué dans la littérature pour le $NO_2$ aromatique.

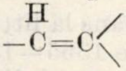
La substance IX contient en plus un groupe $NO_2$, qui provoque probablement des vibrations aux fréquences plus hautes, à 1540 et 1350 $cm^{-1}$. $CH_2Cl$ situé dans la position 4, au voisinage du $NO_2$, qui se trouve en 5 du noyau thiazolique, provoque un abaissement des fréquences $\nu_{as}$ ainsi que $\nu_s$ vers la limite inférieure du domaine donné.

---

[13] A. Cross, An Introduction to Practical Infrared Spectroscopy, Butterworths, London, 1960.

[14] L. Bellamy, The Infra-Red Spectra of Complex Molecules, Methuen Co. Ltd., London, 1960.

On distingue, constamment, aussi bien dans le spectre de la substance IX que dans celui de la substance XII, deux bandes, une pour $\nu_{as}$, une autre pour $\nu_s$, ce qui est dû probablement aux facteurs stériques, c'est-à-dire au fait que le groupe $NO_2$ perd partiellement sa coplanarité, par rapport au plan du noyau thiazolique. (La substance VI, dont le groupe $NO_2$ est lié au benzène, présente pour $\nu_{as}$ plusieurs bandes très approchées les unes des autres, parmi lesquelles deux sont les plus marquantes, celle de 1525 et celle de 1508 cm$^{-1}$. Pour $\nu_s$ nous trouvons trois bandes : celles de 1350, 1338 et 1325 cm$^{-1}$. Etant donné qu'à l'exception du phényle, le reste de la molécule est très grand, nous pouvons nous attendre à une multiplication des bandes, provoquée encore par des motifs stériques).

c) *Groupe thiazol* 
$-\overset{H}{C}=C\langle$

Nous trouvons pour la vibration (C = C), au voisinage du thiazol, les maximums suivants : (cm$^{-1}$)

| | | |
|---|---|---|
| II | 1635 | F.F. |
| IV | 1638 | m |
| V | 1662 | F.F. |
| VI | 1632 | F |
| VIII | 1635<br>1642 | doublet F.F. |

Par conséquent, toutes ces vibrations absorbent près de 1635 cm$^{-1}$, excepté l'azlactone.

d) *Groupe thiazol*-CHO

Ce groupe se manifeste par un doublet dans le domaine de 1700 cm$^{-1}$ dû au (C = O.)

| | | |
|---|---|---|
| I | 1695<br>1701 | doublet F |
| XI | 1698 F<br>1710 m | doublet |

Dans le cas de l'*o*-nitrobenzaldéhide[3] et de quelques dérivés du 4-formyl-thiazol,[15] les bandes de (CO) apparaissent dans les domaines suivants : 1695, 1690, 1690 cm$^{-1}$.

e) *Groupe thiazol*-COOH

*Absorption du carbonyle.* Nous trouvons un maximum très intense à 1700 cm$^{-1}$ chez la substance VII. Chez les dérivés, dont le groupe -COOH possède un caractère aliphatique, comme c'est le cas, par ex., des substances II, VII, VIII, la région de l'absorption, due au groupe COOH, diffère beaucoup, étant en fonction du substituant, qui se trouve situé dans son voisinage. C'est ainsi que pour la substance VII, qui contient en $\alpha$ un groupe aminé, la vibration C = O du COOH s'abaisse à 1610 $cm^{-1}$, à cause d'un pont d'hydrogène, formé entre $NH_2$ et CO.

---

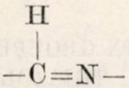
[15] A. SILBERG, I. SIMITI et H. MANTSCH, *Chem. Ber.*, **94**, 2887 (1961).

Les substances II et VIII donnent un doublet aux fréquences suivantes ($cm^{-1}$) :

II . . . . . . . . .1685 F.F. VIII . . . . . .1675 F.F.
1695 F.F. 1695 F

Pour l'hydroxyle du groupe -COOH on observe, dans tous les cas mentionnés, une bande large entre 3200 et 2400 $cm^{-1}$.

f) *Groupe thiazol*



$-\overset{H}{\overset{|}{C}}=N-$

Ce groupe présente pour C = N des absorptions à l'intensité moyenne, aussi bien la substance XII que la base de Schiff du dérivé VI, XI avec des maximums à 1695 resp. 1680 $cm^{-1}$.

g) *Absorptions caractéristiques du groupe phényl-thiazol*

Les substances I—VIII contiennent un groupe phényle lié au thiazol en position 2, le reste phénylique étant substitué en *para*. La bande la plus marquante est celle caractéristique pour les vibrations de déformation gauche formée par les liaisons (CH). Dans le cas du benzène substitué en *para*, cette bande se trouve entre 860 et 800 $cm^{-1}$. [14]

Les vibrations de déformation plane δ(CH) donnent, dans le cas du benzène substitué en *para*, une bande assez faible entre 1120 et 1090 $cm^{-1}$. Celle-ci est accompagnée d'habitude encore d'une bande de faibe intensité dans le domaine de 1225—1175 $cm^{-1}$ et en outre de deux bandes faibles, entre 1070 et 1000 $cm^{-1}$. [14] Toutes ces bandes sont étroites et pointues.

*Tableau 4*

| Substance | γ(CH) | | δ(CH) | | |
|---|---|---|---|---|---|
| I | 855 F<br>860 | 1 117 f | 1 180 m | — | |
| II | 855 F<br>860 | 1 115 f | 1 185 f | — | |
| III | 853 F<br>860 | 1 095 f | 1 178 f | — | |
| IV | 855 F<br>860 | 1 098 m | 1 188 m | 1 030 m | 1 020 m |
| V | 852 F<br>858 | 1 100 m | 1 180 m | 1 034 m | 1 018 f |
| VI | 855 F | 1 100 f | 1 188 f | 1 038 s | 1 028 f |
| VII | 835 F | — | 1 180 m | 1 045 s | 1 018 f |

Les données précédentes sont confirmées encore par les résultats obtenus avec nos substances, celles-ci contenant le thiazol-benzène substitué en *para*. Les bandes d'absorption se situent à la limite inférieure des domaines cités dans la littérature. Elles sont présentées dans le tableau 4.

D'après ce qui résulte du tableau 4, la vibration $\gamma$(CH) qui appartient aux liaisons (CH) du benzène, substitué en *para*, donne pour la plupart des cas un doublet. Cette vibration disparaît chez les substances VIII, IX qui ne contiennent pas de benzène *para*-substitué. De même, chez ces substances, d'autres bandes d'absorption citées dans le tableau sont encore absentes.

Nous ne mentionnons pas ici les vibrations squelettiques du noyau benzénique, parmi lesquelles il y en a qui se superposent aux vibrations de squelette du thiazol.

### *D.* AUTRES VIBRATIONS, APPARTENANT AUX GROUPES QUI NE SONT PAS LIÉS DIRECTEMENT AU NOYAU THIAZOLIQUE

*a*) $-$COOH. Vibration (C$=$O) du carbonyle :

| | |
|---|---|
| II | 1695 F.F.<br>1685 F.F. |
| VII | 1610 F.F. |
| VIII | 1695 F<br>1675 F.F. |

*b*) $-NH_2$ aromatique :

| | |
|---|---|
| VII | 3455 $\nu_{as}$<br>3340 $\nu_{sim}$ |

$-NH_2$ aliphatique forme un pont d'hydrogène avec C$=$O du COOH. C'est pourquoi ils absorbent aux fréquences plus basses, notamment $\nu_{as}$ à 3228, $\nu_s$ approx. à 3130 cm$^{-1}$ ; ces bandes ont des dimensions élargies.

*c*) C$=$O de l'azlactone (VI) donne une bande à 1790 cm$^{-1}$, conformément à ce que nous nous attendions, ayant encore une épaule à 1770 cm$^{-1}$. En outre, chez cette même substance, l'absorption, due à la liaison C$=$N du cycle azlactonique, se superpose probablement à l'absorp tion du groupe $-$C$=$C, en donnant une bande intense à 1661 cm$^{-1}$.

*d*) La vibration N-oxydique de la substance XII est située à 1290 cm$^{-1}$, ayant une forte intensité. [13, 14]

*e*) La vibration du carbonyle chez la substance VI se trouve à 1692 cm$^{-1}$.

*f*) Chez la substance IV apparaissent quatre maximums dans le domaine spectral de 3000$-$2900 cm$^{-1}$, provoqués par les vibrations des liaisons (CH) contenues dans le groupe $C_2H_5$.

## PARTIE TECHNIQUE DU TRAVAIL

Les spectres ont été enregistrés sur un spectrographe à double faisceau (UR 10 Carl Zeiss Jena), en utilisant un prisme de KBr (pour le domaine spectral de 400$-$700 cm$^{-1}$), de NaCl (700$-$1 800 cm$^{-1}$) et de LiF (1800$-$3600 cm$^{-1}$), à enregistrement linéaire en nombres d'onde.

Les substances ont été pastillées avec du bromure de potassium, ayant une concentration d'approx. 1 mg subst./300 mg KBr.

Nous avons exécuté nos déterminations d'après le programme de la fente N° 4.

Revue Roumaine de Chimie, 9, 229—251 (1964)

# DIE TRENNUNGSKOMPONENTE IN DER SYNTHESE ORGANISCHER FARBSTOFFE

## XX. ÜBER DIE WIRKSAMKEIT VON PHENYLENDISAZO-MITTELGRUPPEN (ZUSAMMENFASSENDE MITTEILUNG)

J. REICHEL und A. DEMIAN

Akademie der RVR, Zweigstelle Timişoara, Abteilung Chemie
Organisches Laboratorium (Farbstoffe)

*Eingegangen am 29. Januar 1964*

Es wird zusammenfassend über Arbeiten berichtet, betreffend die Wirksamkeit von *m*-Phenylendisazo- und *p*-Phenylendisazo-Mittelgruppen als Trennungskomponenten in der Synthese von unsymmetrischen Farbstoffen, im Vergleich mit solchen, die als trennende Mittelkomponente den *s*-Triazinring enthalten.

Nach der Synthese von 36 Farbstoffen und Zwischenprodukten, die analytisch und papierchromatographisch einheitlich waren und auch koloristisch geprüft wurden, wobei in einem Falle ausgeprägte pH-Indikatoreigenschaften festgestellt werden konnten, wurden ausgewählte Vertreter spektrophotometrisch untersucht.

Es ergab sich, daß die *m*-Phenylendisazo-Mittelgruppe die Konjugation einer Polyenkette weitgehend behindert, also als Trennungskomponente wirksam ist, während die *p*-Phenylendisazo-Mittelgruppe dem Übergang der beweglichen Elektronen der Randkomponenten keinen sichtbaren Widerstand entgegensetzt und somit eine vorwiegend chinoide Struktur besitzen muß.

## EINLEITUNG

Die Idee der Trennungskomponente in der Synthese organischer Farbstoffe gewinnt steigende Bedeutung, sowohl in theoretischer Hinsicht, als auch in der Technologie grüner Azofarbstoffe.

Die Trennungskomponente stellt eine Mittelgruppe in einem organischen Molekül dar, welche infolge ihrer elektronischen Struktur den Übergang von beweglichen Elektronen der an diese Mittelgruppe gebundenen Randkomponenten behindert, wodurch die gegenseitige elektronische Beeinflussung der Randkomponenten ausgeschaltet oder zumindest gemindert wird. Die Randkomponenten absorbieren Licht unabhängig in ihren eigenen Bereichen und das Absorptionsbild einer solchen Verbindung setzt sich dann im wesentlichen additiv von den Spektren der Randkomponenten zusammen, wie zum Beispiel in einem grünen Farbstoff von der Struktur [1]:

GELBKOMPONENTE–TRENNUNGSKOMPONENTE–BLAUKOMPONENTE

Diese Methode erwies sich als ein fruchtbares theoretisches Werkzeug, um die elektronische Struktur einer Anzahl von Mittelgruppen eingehend zu prüfen.[2] Von besonderem Interesse dürfte hier die Untersuchung der UV- und IR-Spektren von geeigneten Verbindungen mit Carbonamid-Mittelgruppen sein, welche einen eindeutigen Beitrag zur bekannten Kontroverse über eine eventuelle Amid-Iminol-Tautomerie, zugunsten der Amidstruktur von N-substituierten acyclischen Säureamiden ergab.[3] Einen Höhepunkt von praktischem Interesse auf diesem Gebiet dürfte die technische Synthese eines Grünnaphthols [4] darstellen, des ersten Azotols das tatsächlich grüne Azofarbstoffe von hoher Qualität auf der Faser erzeugen läßt.

Es sei hier darauf hingewiesen, daß durch die Anhäufung von konjugierten Doppelbindungen und anderen chromophoren Gruppen, grüne Farbstoffe von Qualität in der Azoreihe wenig wahrscheinlich sind, da die Lichtabsorption, selbst wenn sie sich nach genügend hohen Wellenlängen verschiebt, infolge der komplizierten Struktur der großen Moleküle in einem breiten Gebiet erfolgt, wodurch die Farbtöne verwaschen und mit einem hohen Graugehalt belastet werden. Dieser Umstand läßt die Bedeutung des präparativen Wegs über die Trennungskomponente in der Technologie der grünen Azofarbstoffe besonders klar erkennen.

In der vorliegenden Veröffentlichung berichten wir zusammenfassend über die Ergebnisse unserer Arbeiten, betreffend die Wirksamkeit der *m*-Phenylendisazo- und *p*-Phenylendisazo-Mittelgruppen als Trennungskomponenten in Azofarbstoffen,[5] im Vergleich mit solchen, die als trennende Mittelkomponente den *s*-Triazinring[6] enthalten.

---

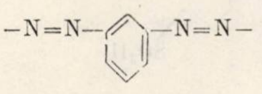
[1] J. Reichel und R. Palea, *Studii şi Cercetări Sti. Chim.* (*Baza Cercetări Sti., Timişoara*), **3**, 33 (1956).

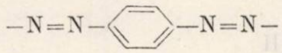
[2] J. Reichel und A. Balint, *Studii şi Cercetări Sti. Chim.* (*Baza Cercetări Sti., Timişoara*), **4**, 50 (1957); Omagiu lui Traian Săvulescu, Ed. Acad. R.P.R., Bukarest, 1959, S. 1149; *Rev. Chim.* (*Acad. R.P.R.*), **5**, 107 (1960); *Rev. Chim.* (*Acad. R.P.R.*), **7**, 461 (1962); *Studii şi Cercetări Sti. Chim.* (*Baza Cercetări Sti., Timişoara*), **7**, 245 (1960); J. Reichel und A. Demian, *Studii şi Cercetări Sti. Chim.* (*Baza Cercetări Sti., Timişoara*), **7**, 269 (1960); J. Reichel und R. Palea, *Studii şi Cercetări Sti. Chim.* (*Baza Cercetări Sti., Timişoara*), **8**, 25 (1961).

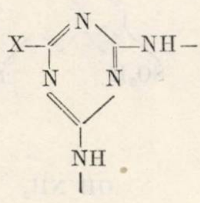
[3] J. Reichel, R. Bacaloglu und W. Schmidt, *Rev. Roumaine Chim.*, **9** (1964) (unter Druck).

[4] W. Krohs und O. Hensel, Pyrazolone und Dioxopyrazolidine, Ed. Cantor, Aulendorf in Württemberg, 1961, S. 447; Bayer BE Nr. 566956; F. Gund, *Journ. Soc. Dyers and Colourists*, **76**, 156 (1960).

[5] J. Reichel und A. Demian, *Studii şi Cercetări Sti. Chim.* (*Baza Cercetări Sti., Timişoara*), **3**, 15 (1956); *Studii şi Cercetări Sti. Chim.* (*Baza Cercetări Sti., Timişoara*), **5**, 103 (1958).





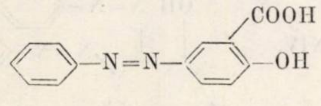


## PRÄPARATIVE ASPEKTE

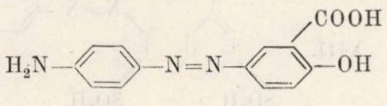
Es wurde eine Anzahl von Azofarbstoffen mit *m*-Phenylendisazo-, *p*-Phenylendisazo- und *s*-Triazin-Mittelgruppen, sowie von farbigen Zwischenprodukten (Randkomponenten), dargestellt.

Die Verbindungen I—VIII sind typische Gelbkomponenten. Ihre Synthese erfolgte in der üblichen Weise.[5] Als Blaukomponenten wurden

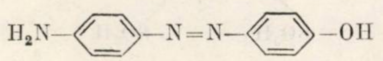
I.



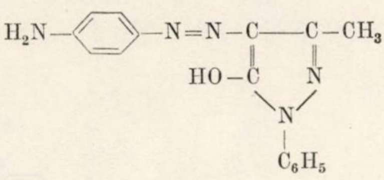
II.



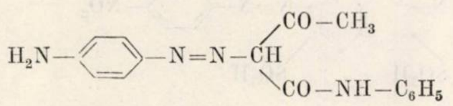
III.



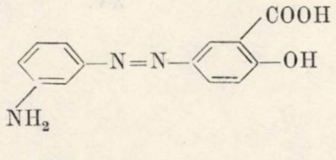
IV.



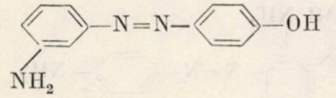
V.



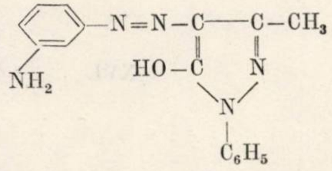
VI.



VII.



VIII.

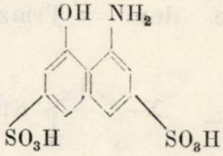


die Verbindungen X—XX untersucht. Sie sind, mit einer Ausnahme (XX), substituierte Derivate der 1,8-Aminonaphthol-3,6-disulfonsäure (IX). Ihre Darstellung, einschließlich die der anscheinend neuen Verbindungen XIV und XVII—XIX, wurde von uns bereits beschrieben.[5,6] Von den unter-

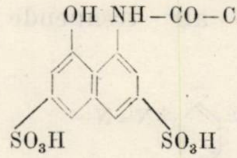
---

[6] J. Reichel und A. Demian, *Studii şi Cercetări Sti. Chim.* (*Baza Cercetări Sti., Timişoara*), **7**, 99 (1960).

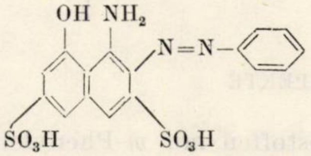
IX.


OH
$NH_2$
$SO_3H$
$SO_3H$

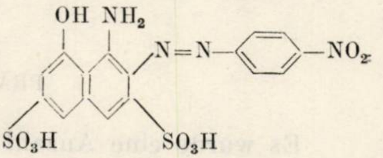
X.


OH
$NH-CO-CH_3$
$SO_3H$
$SO_3H$

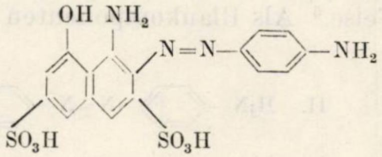
XI.


OH
$NH_2$
N=N
$SO_3H$
$SO_3H$

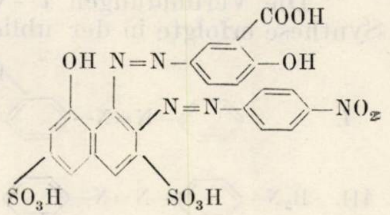
XII.


OH
$NH_2$
N=N
$NO_2$
$SO_3H$
$SO_3H$

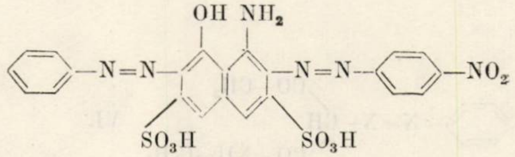
XIII.


OH
$NH_2$
N=N
$NH_2$
$SO_3H$
$SO_3H$

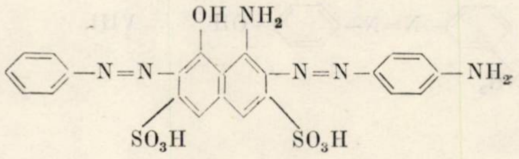
XIV.


COOH
OH
N=N
OH
N=N
$NO_2$
$SO_3H$
$SO_3H$

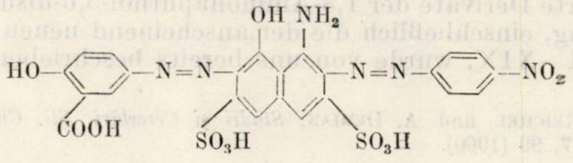
XV.


OH
$NH_2$
N=N
N=N
$NO_2$
$SO_3H$
$SO_3H$

XVI.

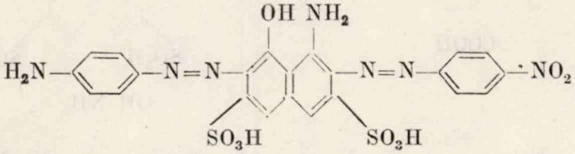

OH
$NH_2$
N=N
N=N
$NH_2$
$SO_3H$
$SO_3H$

XVII.

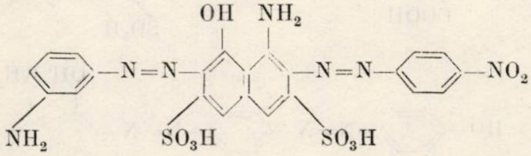

OH
$NH_2$
HO
N=N
N=N
$NO_2$
COOH
$SO_3H$
$SO_3H$

suchten Azofarbstoffen wurden die Verbindungen XXI—XXXV meist durch Kupplung der diazotierten Gelbkomponenten mit den blauen Zwischenprodukten dargestellt;[5,6] während im Falle der Verbindungen XXXVI—XXXVIII die Arylaminierung des Cyanurchlorids zuerst mit dem gelben Zwischenprodukt erfolgte.[6] Die Verbindungen XXI–XXV, XXVIII—XXXV und XXXVII scheinen in der Literatur noch nicht angeführt zu sein. Die unumgänglichen Reinigungsoperationen,[5,6] hauptsächlich

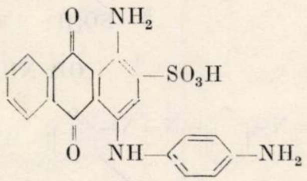
XVIII.


OH NH$_2$
H$_2$N
N=N
N=N
NO$_2$
SO$_3$H
SO$_3$H

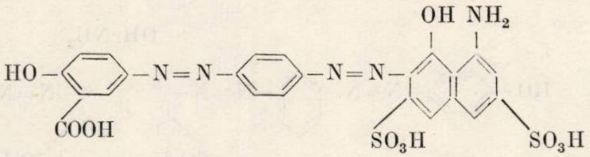
XIX.


OH NH$_2$
N=N
N=N
NO$_2$
NH$_2$
SO$_3$H
SO$_3$H

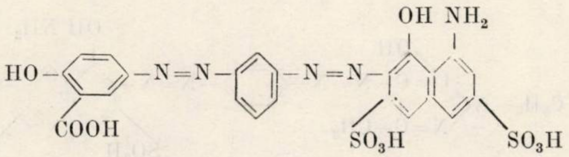
XX.


O NH$_2$
SO$_3$H
O NH
NH$_2$

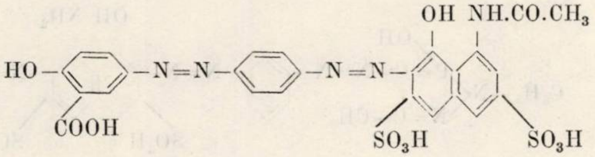
XXI.


HO
N=N
N=N
OH NH$_2$
COOH
SO$_3$H
SO$_3$H

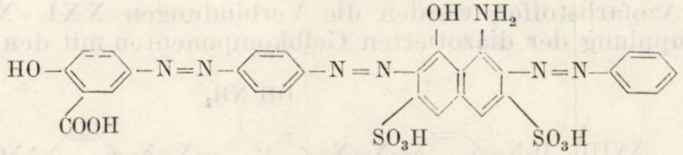
XXII.


HO
N=N
N=N
OH NH$_2$
COOH
SO$_3$H
SO$_3$H

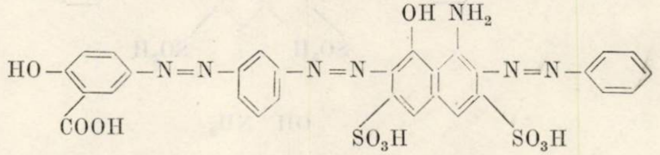
XXIII.


HO
N=N
N=N
OH NH.CO.CH$_3$
COOH
SO$_3$H
SO$_3$H

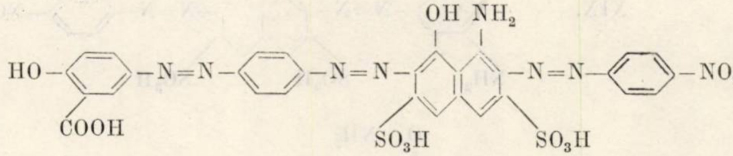
XXIV.



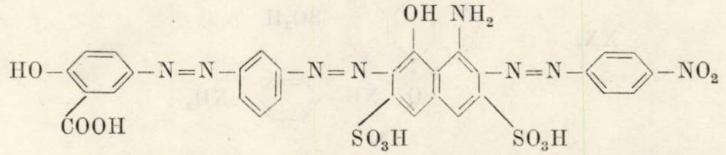
XXV.



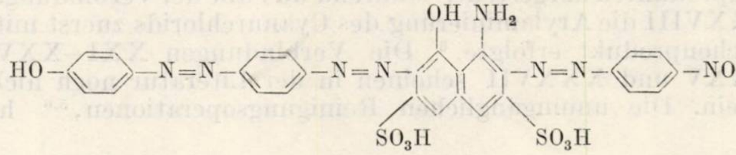
XXVI.



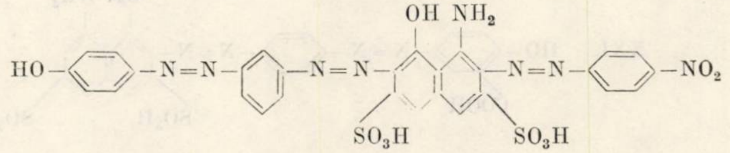
XXVII.



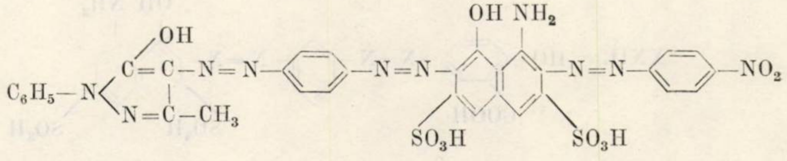
XXVIII.



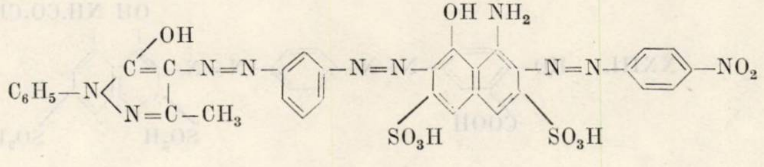
XXIX.



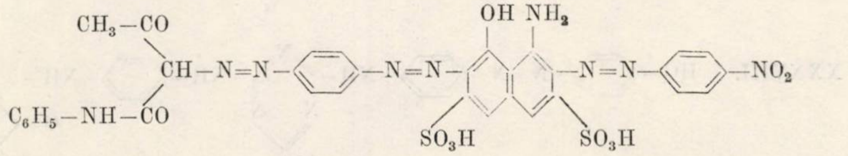
XXX.



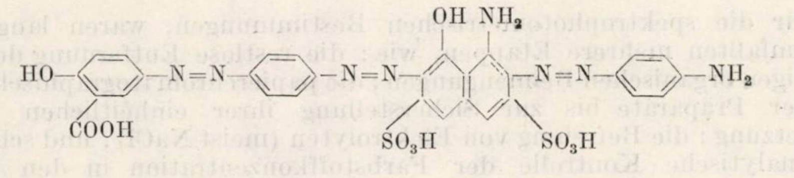
XXXI.



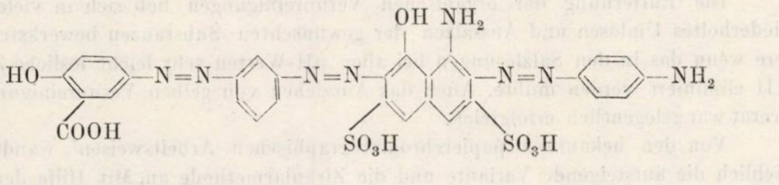
XXXII.



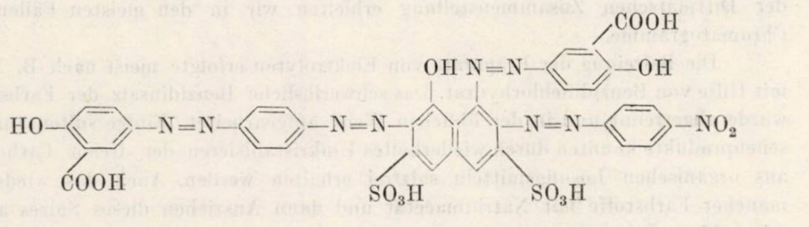
XXXIII.



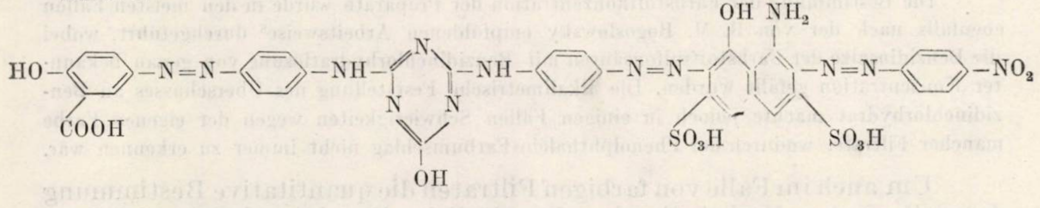
XXXIV.



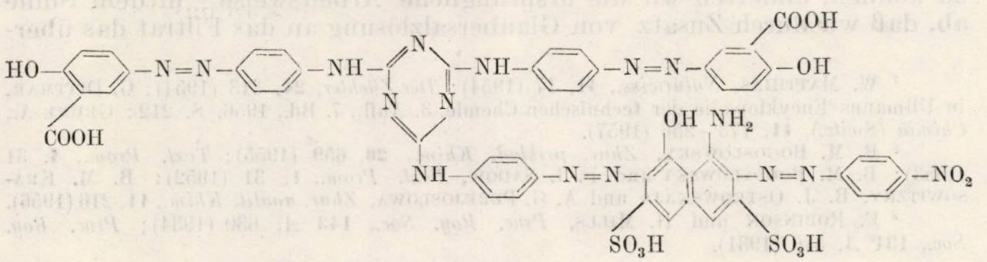
XXXV.



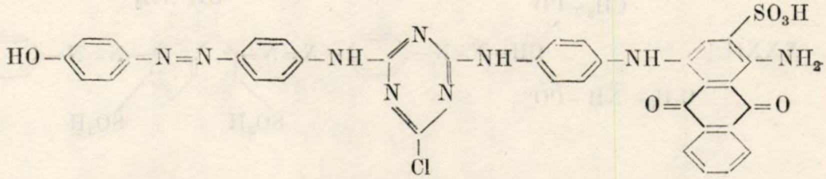
XXXVI.



XXXVII.



XXXVIII.



für die spektrophotometrischen Bestimmungen, waren langwierig und umfaßten mehrere Etappen, wie: die restlose Entfernung der meist farbigen organischen Beimengungen; die papierchromatographische Kontrolle der Präparate bis zur Sicherstellung ihrer einheitlichen Zusammensetzung; die Befreiung von Elektrolyten (meist NaCl); und schließlich die analytische Kontrolle der Farbstoffkonzentration in den Präparaten.

Die Entfernung der organischen Verunreinigungen ließ sich in vielen Fällen durch wiederholtes Umlösen und Aussalzen der gewünschten Substanzen bewerkstelligen, insbesondere wenn das in den Salzlösungen bei allen pH-Werten sehr leicht lösliche Zwischenprodukt XII eliminiert werden mußte. Auch das Ausziehen von gelben Verunreinigungen mit Äthylacetat war gelegentlich erfolgreich.

Von den bekannten papierchromatographischen Arbeitsweisen[7] wandten wir hauptsächlich die aufsteigende Variante und die Zirkularmethode an. Mit Hilfe der Fließmittel aus der Dittmarschen Zusammenstellung erhielten wir in den meisten Fällen gut brauchbare Chromatogramme.

Die Befreiung der Präparate von Elektrolyten erfolgte meist nach B. M. Bogoslowsky,[8] mit Hilfe von Benzidinchlorhydrat. Das schwerlösliche Benzidinsalz der Farbstoff-Sulfonsäuren wurde abgetrennt und in der üblichen Weise aufgearbeitet. Einige sulfonsäurefreie gelbe Zwischenprodukte konnten durch wiederholtes Umkristallisieren der freien Carboxylverbindungen aus organischen Lösungsmitteln salzfrei erhalten werden. Auch das wiederholte Aussalzen mancher Farbstoffe mit Natriumacetat und dann Ausziehen dieses Salzes aus dem Gemisch mit heißem Äthanol[9] ergab gute Resultate.

Die Bestimmung der Farbstoffkonzentration der Präparate wurde in den meisten Fällen ebenfalls nach der von B. M. Bogoslowsky empfohlenen Arbeitsweise[8] durchgeführt, wobei die Benzidinsalze der Farbstoffsulfonsäuren mit Benzidinchlorhydratlösung von genau bekannter Konzentration gefällt wurden. Die alkalimetrische Feststellung des Überschusses an Benzidinchlorhydrat machte jedoch in einigen Fällen Schwierigkeiten wegen der eigenen Farbe mancher Filtrate, wodurch der Phenolphthalein-Farbumschlag nicht immer zu erkennen war.

Um auch im Falle von farbigen Filtraten die quantitative Bestimmung der sulfonierten Farbstoffe als schwerlösliche Benzidinsalze durchführen zu können, änderten wir die ursprüngliche Arbeitsweise [8] in dem Sinne ab, daß wir durch Zusatz von Glaubersalzlösung an das Filtrat das überschüssige Benzidin zunächst als schwerlösliches Sulfat isolierten und es anschließend in Wasser suspendierten, worauf die alkalimetrische Bestimmung ohne Schwierigkeiten vor sich ging. Diese Modifikation bedeutet wohl einen kleinen Umweg, sie führte indessen in allen unseren Fällen zu befriedigenden Resultaten. Im Verlaufe unserer Bestimmungen ergab sich stets das Verhältnis 1:1 zwischen einer -$SO_3H$-Gruppe und Benzidin, während andere Autoren[8] meist, wenn auch nicht in allen Fällen, ein anderes Verhältnis angeben. Wir überprüften unsere Feststellung besonders eingehend gelegentlich der Analyse des Zwischenprodukts XII, indem wir diesen Farbstoff auch nach der reduktiven Zinnchlorür-Methode, sowie durch eine Schwefelbestimmung bestimmten.

---

[7] W. MATTHIAS, *Naturwiss.*, **41**, 17 (1954); *Der Züchter*, **24**, 313 (1954); G. DITTMAR, in Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 3. Aufl., 7. Bd., 1956, S. 212; GRÜNE A., *Chimia* (*Switz.*), **11**, 173–256 (1957).

[8] B. M. BOGOSLOWSKY, *Zhur. priklad. Khim.*, **28**, 659 (1955); *Text. Prom.*, **4**, 31 (1953); B. M. BOGOSLOWSKY und F. I. SADOW, *Text. Prom.*, **1**, 31 (1952); B. M. KRASOWITZKY, B. J. OSTROWSKAJA und A. G. PEREJOSLOWA, *Zhur. analit. Khim.*, **11**, 216 (1956).

[9] C. ROBINSON und H. MILLS, *Proc. Roy. Soc.*, **143** *A*, 630 (1934); *Proc. Roy. Soc.*, **131** *A*, 576 (1931).

Besonderer Erwähnung ist noch die Tatsache wert, daß wir im Falle des Zwischenfarbstoffs XII, denselben gleichzeitig als Indikator bei der alkalimetrischen Bestimmung benutzen konnten.[10] Die in saurem Medium weichselrote Farbe der wäßrigen Lösung dieses Farbstoffs geht, über eine violettblaue Nuance beim Äquivalentpunkt, in eine blaue Farbe der alkalischen Lösung über. Der Farbumschlag erfolgt im engen Bereich von pH= $= 5{,}6$ ($\lambda_{\max}$ 520 m$\mu$)$-7{,}2$ ($\lambda_{\max} = 565$ m$\mu$), und pK $= 6{,}2$.

## KOLORISTISCHES VERHALTEN

Die untersuchten unsymmetrischen Farbstoffe der beiden Phenylendisazo-Reihen (XXI—XXXV) besitzen langgestreckte Strukturen, die je zwei Sulfonsäuregruppen und eine Anzahl von Hydroxyl- und Aminogruppen tragen. Sie sind daher wasserlöslich und lassen sich sowohl direkt auf Baumwolle, als auch aus angesäuerten Lösungen auf Wolle anwenden.

Die Färbungen der wäßrigen Lösungen bei verschiedenen pH-Werten, sowie die Farbnuancen der gefärbten Textilien, wurden tabellarisch zusammengestellt (Tabelle 1). Der gleichzeitige Vergleich mit den Farbstoffstrukturen (Seite 233—236) deutet auf einige interessante Zusammenhänge zwischen Farbe und Struktur hin.

Wie aus der Gegenüberstellung der Farbnuancen hervorgeht, haben die untersuchten Farbstoffe im allgemeinen die Eigenschaft, die Farbe ihrer Lösungen nach den pH-Werten sichtbar zu ändern. Diese Erscheinung ist besonders auffallend beim Farbstoff XII und wurde, wie bereits erwähnt, an diesem Beispiel eingehend untersucht.[10]

Die Ausfärbungen auf Textilien zeigen im allgemeinen keinen Glanz, haben aber den Vorteil, daß viele von ihnen auf Wolle und Baumwolle beinahe identisch sind. Die Farbstoffe XXVI—XXXIV ergeben grüne Färbungen. Wie die visuelle Beurteilung der grünen Farbnuancen erkennen läßt, als Gelbkomponente entspricht am besten die (in der Stellung-5 an eine Azogruppe gebundene)-Salicylsäure, während als Blaukomponente sich die (in der Stellung-7 an eine Azogruppe angeschlossene)-1,8--Aminonaphthol-2-(4′-nitrophenylazo)-3,6-disulfonsäure empfiehlt. Jede

---

[10] A. Demian, J. Ipsilante und W. Schmidt, *Studii și Cercetări Sti. Chim.* (*Baza Cercetări Sti., Timișoara*), 5, 115 (1958).

*Tabelle 1*

| Verbindung | wäßrige Lösung | | | Färbung auf | |
|---|---|---|---|---|---|
| | neutral | alkalisch | sauer | Baumwolle | Wolle |
| XXI | violett | — | — | violett | violett |
| XXII | rotviolett | rotblau | — | — | rotviolett |
| XXIII | weichselrot | — | — | rötlich violett | violettrot |
| XXIV | braun | — | — | braun | braun |
| XXV | rotviolett | — | — | — | violett |
| XXVI | blaugrün | dunkelgrün | blaugrau | grünlich schwarz | grünlich schwarz |
| XXVII | grünblau | grüngelb | blaugrün | bläulich grün | bläulich grün |
| XXVIII | grünblau | dunkelgrün | blaugrün | grünlich schwarz | grünlich schwarz |
| XXIX | bläulich grün | grüngelb | blaugrün | bläulich grün | bläulich grün |
| XXX | türkisblau | grünlich schwarz | blau | grünblau | — |
| XXXI | grünlich blau | bläulich grün | blau | grünblau | — |
| XXXII | blaugrün | — | — | gelblich grün | — |
| XXXIII | grünkhaki | grünkhaki | schwarz-violett | grünkhaki | olivgrün |
| XXXV | dunkelbraun | — | — | braun | — |
| XXXVI | bläulich grün | gelblich grün | bläulich grün | bläulich grün (C. I. 17) | grüngrau |
| XXXVII | gelblich grün | gelblich grün | grün | gelblich grün (C. I. 19) | gelblich grün |
| XXXVIII | grün | gelblich grün | grün | grün (C. I. 17/18) | bläulich grün |

Modifikation der Struktur dieser Randkomponenten bewirkte, mehr oder weniger, ein Abweichen von der erstrebten grünen Farbnuance. Der Vergleich der Farbstoffe, mit *meta*- und *para*- Phenylendisazo-Mittelgruppen, läßt im allgemeinen nur kleine Nuancenunterschiede erkennen. Diese Unterschiede sind jedoch keineswegs einheitlich. Während in den Farbstoffpaaren XXI—XXII und XXIV—XXV die Derivate der *meta*-Reihe hellere Lösungen und Färbungen ergeben als die der *para*-Reihe, liegt in den Farbstoffpaaren XXVI—XXVII und XXVIII—XXIX gerade der umgekehrte Fall vor, wie dies vor allem aus den Farbnuancen der alkalischen Lösungen ersichtlich ist.

Die zum Vergleich herangezogenen grünen Farbstoffe aus der *s*- Triazin-Reihe (XXXVI—XXXVIII) ergeben unterschiedliche Nuancen auf Wolle und Baumwolle, welche jedoch reine Farbtöne und hohen Glanz besitzen. Der Triazinkern im Farbstoff XXXVIII trägt ein austauschbares Chloratom, so daß die Ausfärbung auf Baumwolle in diesem Falle auch nach der Arbeitsweise für reaktive Farbstoffe durchgeführt werden konnte, wobei die bekannten Pyridin- und Dimethylformamid-Proben als Beweis angesehen wurden.

## SPEKTROPHOTOMETRISCHE MESSUNGEN

Um die Gründe für das Erscheinen der grünen Farbe eindeutig zu beurteilen, d.h. um zu prüfen, ob in den unsymmetrischen Farbstoffen XXVI (aus der *p*-Phenylendisazo-Reihe) und XXVII (aus der *m*-Phenylendisazo-Reihe), eine Verschiebung der Lichtabsorption nach entsprechend langen Wellenlängen stattfindet als Folge der Anhäufung von auxochromen Gruppen in einem verlängerten konjugierten System, oder aber ein additiver Effekt der eigenen Absorptionen der durch die Mittelgruppe getrennten Randkomponenten vorliegt, untersuchten wir die Lichtabsorption dieser Farbstoffe im sichtbaren Bereich des Spektrums, sowie im nahen Ultraviolett.

Um entsprechende Vergleichsmöglichkeiten zu haben, bestimmten wir gleichzeitig auch die Absorptionsbilder der grünen Farbstoffe XXXVI—XXXVIII aus der *s*-Triazin-Reihe; sowie das der Verbindung XVII, welche dieselben Randkomponenten jedoch ohne die trennende Mittelkomponente enthält; ebenso die Absorptionsspektren der Zwischenfarbstoffe I, II, VI und XV—XX, welche in den unsymmetrischen Farbstoffen die farbigen Randkomponenten bilden; und schließlich die Absorptionskurven einiger zweckentsprechend zusammengestellter äquivalenter Farbstoffmischungen (II + XVIII, VI + XIX und II—XX), für welche die Absorptionswerte auch berechnet wurden.

Die gemessenen Absorptionsspektren werden in den Bildern 2 bis 15 gruppenweise dargestellt, während die charakteristischen Absorptionswerte in den Tabellen 2 und 3 übersichtlich zusammengefaßt sind, unter besonderer Kennzeichnung der Hauptmaxima.

*Tabelle 2*

| Verbindung | neutrale wäßrige Lösung | | | | alkalische wäßrige Lösung | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Bande $x$ | | Bande $y$ | | Bande $x$ | | Bande $y$ | |
| | $\lambda_{max}$ mμ | (log $\varepsilon_{max}$) | $\lambda_{max}$ mμ | (log $\varepsilon_{max}$) | $\lambda_{max}$ mμ | (log $\varepsilon_{max}$) | $\lambda_{max}$ mμ | (log $\varepsilon_{max}$) |
| II | 433 | (4,12) | _376_ | (4,33) | _454_ | (4,45) | 396 | (4,23) |
| VI | — | — | — | | _440_ | (4,27) | — | |
| XV | _600_* | (4,57) | 566 | (4,45) | 620 | (4,31) | _600_ | (4,37) |
| XVI | _590_ | (4,25) | — | | _560_ | (4,12) | (499?) | (4,04?) |
| XVII | _620_ | (4,80) | 578 | (4,71) | _600_ | (4,62) | — | |
| XVIII | _612_ | (4,43) | (?) | | _624_ | (4,38) | (?) | |
| XIX | _605_ | (4,46) | (?) | | _610_ | (4,42) | (?) | |
| XX | _616_ | (3,98) | (?) | | _616_ | (3,96) | (?) | |

* Das Fragezeichen zeigt an, daß die Bande wegen der Verflachung der Absorptionskurve nicht lokalisiert werden kann.

Die Kursivzahlen zeigen die Hauptmaxima an.

*Tabelle 3*

| Verbindung | Medium | Bande $x_1$ | | Bande $x_2$ | | Bande $y_1$ | | Bande $y_2$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $\lambda_{max}$ mμ | (log $\varepsilon_{max}$) | $\lambda_{max}$ mμ | (log $\varepsilon_{max}$) | $\lambda_{max}$ mμ | (log $\varepsilon_{max}$) | $\lambda_{max}$ mμ | (log $\varepsilon_{max}$) |
| XXVI | neutral | 637 | (4,64) | — | | _610_ | (4,67) | — | |
| | alkalisch | _640_* | (4,66) | — | | (?) | | | |
| XXVII | neutral | _600_ | (4,67) | — | | (?) | | — | |
| | alkalisch | _610_ | (4,65) | _450_ | (4,55) | 570 | (4,52) | — | |
| XXXVI | neutral | 658 | (4,39) | — | | _620_ | (4,43) | ~_370_ | (4,61) |
| | alkalisch | _626_ | (4,48) | _450_ | (4,73) | (?) | | — | |
| XXXVII | neutral | _640_ | (4,31) | — | | — | | _375_ | (4,83) |
| | alkalisch | | | | | | | | |
| XXXVIII | neutral | _610_ | (4,04) | (447?) | (4,07?) | (?) | | _370_ | (4,48) |
| | alkalisch | _620_ | (3,97) | _450_ | (4,51) | | | 401 | (4,47) |
| II+XVIII | neutral | _612_ | (4,43) | 430 | (4,31) | (?) | | _376_ | (4,49) |
| | alkalisch | _624_ | (4,38) | _454_ | (4,54) | ? | | 396 | (4,39) |
| VI+XIX | neutral | _605_ | (4,46) | — | | ? | | — | |
| | alkalisch | _610_ | (4,42) | _440_ | (4,44) | ? | | — | |
| II+XX | neutral | _616_ | (3,98) | 432 | (4,20) | — | | _376_ | (4,39) |
| | alkalisch | _616_ | (3,96) | _450_ | (4,49) | — | | 391 | (4,29) |

* Das Fragezeichen zeigt an, daß die Bande wegen der Verflachung der Absorptionskurve nicht lokalisiert werden kann.

Die Kursivzahlen zeigen die Hauptmaxima an.

Die Lichtabsorption wurde z.T. mit einem König-Martens-Spektrophotometer, im Gebiet von 410—700 mμ, und z.T. mit einem Universal-Spektrophotometer VSU Zeiss-Jena, im Gebiet von 370—720 mμ, unter Benutzung eines Glasprismas, bei 20—22° gemessen. Die

Konzentration sowohl der neutralen, als auch der mit 3% NaOH alkalisch gemachten wäßrigen Lösungen, lag bei von Fall zu Fall festgesetzten Werten zwischen 1,5 und 7,5.$10^{-5}$ Mol/l.

Die vergleichsweise untersuchten Farbstoffgemische absorbierten bei den berechneten Werten. Diese Übereinstimmung der gemessenen und berechneten Absorptionskurven kann als Beweis dafür angesehen werden, daß die beteiligten Farbstoffe die ihnen eigene Lichtabsorption gegenseitig nicht beeinträchtigen.

Im Laufe der Bestimmungen wurde festgestellt, daß Verbindungen welche den Rest der 1,8-Aminonaphthol-2-(4′-nitrophenylazo)-3,6-disulfonsäure enthalten, sich in verdünnten wäßrigen Lösungen unter Lichteinfluß zersetzen, insbesondere bei alkalischen pH-Werten. In diesen Fällen wurde daher stets mit frisch bereiteten Lösungen gearbeitet. Im Falle der Verbindung XII war die Zersetzung in alkalischer Lösung sogar in verhältnismäßig kurzen Zeitabständen meßbar. Um zu prüfen, wie weit die beiden benutzten Apparate übereinstimmende Extinktionswerte ergeben, bestimmten wir die Lichtabsorption der wäßrigen Lösungen der Verbindung II mit beiden Spektrophotometern.

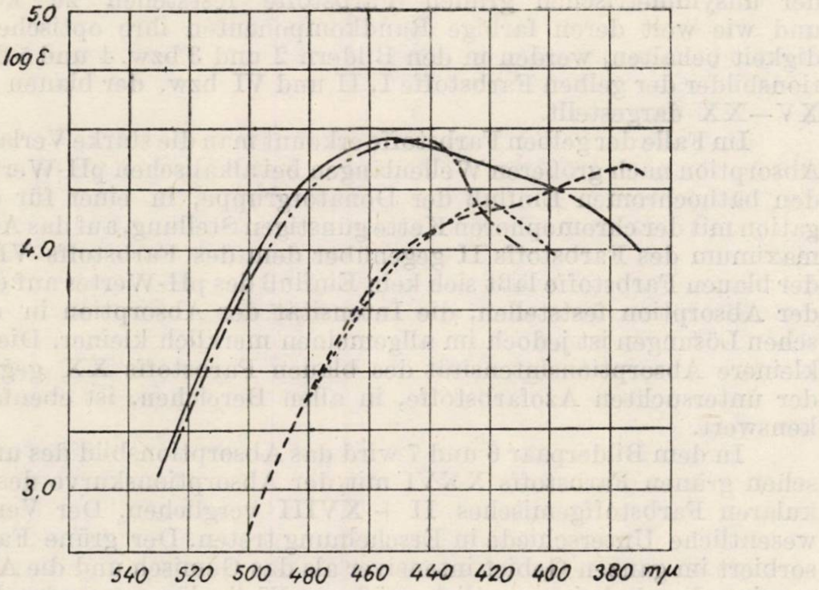


Bild 1. — Die mit einem König-Martens-Spektrophotometer und einem Universal-Spektrophotometer VSU Zeiss-Jena gemessenen Absorptionskurven des Farbstoffes II

Wäßrige Lösung { — — — — VSU
. . . . . KM

Alkalische Lösung { ———— VSU
—.—.—. KM

Wie aus Bild 1 ersichtlich, von 430 mμ aufwärts decken sich die beiden Absorptionskurven zufriedenstellend (die Differenzen bewegen sich zwischen ± 5%). Bei kleineren Wellenlängen ergaben sich dagegen größere Unterschiede (bei 410—400 mμ bis zu 10—26%).

Der Grund dafür dürfte darin liegen, daß im Falle des König-Martens-Spektrophotometers die Beurteilung mit dem freien Auge geschieht, welches bei diesen kleinen Wellenlängen nicht mehr genügend scharf reagiert. Auf diesen Umstand wurde auch schon in der Literatur hingewiesen.[11]

## AUSWERTUNG DER ABSORPTIONSSPEKTREN

Die aufgenommenen Absorptionsspektren der untersuchten Azofarbstoffe lassen die Hauptmaxima der vorherrschenden K-Bande[12] in allen Fällen klar erkennen, aber auch die Teilkomponenten *x* und *y* dieser Bande[13] treten in einigen Fällen gut in Erscheinung (Tabelle 2 und 3), meist mußten sie jedoch als Buckel oder Schulter an der Kurve erkannt und ihre Position graphisch abgeschätzt werden.

Um bei den nachfolgenden Vergleichen mit den Absorptionskurven der unsymmetrischen grünen Farbstoffe feststellen zu können, ob und wie weit deren farbige Randkomponenten ihre optische Selbständigkeit behalten, werden in den Bildern 2 und 3 bzw. 4 und 5 die Absorptionsbilder der gelben Farbstoffe I, II und VI bzw. der blauen Farbstoffe XV—XX dargestellt.

Im Falle der gelben Farbstoffe erkennt man die starke Verlagerung der Absorption nach größeren Wellenlängen bei alkalischen pH-Werten, ebenso den bathochromen Einfluß der Donatorgruppe, in einer für die Konjugation mit der chromophoren Kette günstigen Stellung, auf das Absorptionsmaximum des Farbstoffs II gegenüber dem des Farbstoffs VI. Im Falle der blauen Farbstoffe läßt sich kein Einfluß des pH-Wertes auf die Position der Absorption feststellen, die Intensität der Absorption in den alkalischen Lösungen ist jedoch im allgemeinen merklich kleiner. Die wesentlich kleinere Absorptionsintensität des blauen Farbstoffs XX gegenüber der der untersuchten Azofarbstoffe, in allen Bereichen, ist ebenfalls bemerkenswert.

In dem Bilderpaar 6 und 7 wird das Absorptionsbild des unsymmetrischen grünen Farbstoffs XXVI mit der Absorptionskurve des äquimolekularen Farbstoffgemisches II + XVIII verglichen. Der Vergleich läßt wesentliche Unterschiede in Erscheinung treten. Der grüne Farbstoff absorbiert im ganzen Gebiet intensiver als das Gemisch und die Absorptionsmaxima liegen bei wesentlich größeren Wellenlängen, wodurch die grüne Farbe der Lösungen bewirkt wird, während der kurzwellige Flügel der Absorptionskurve gleichmäßig abklingt und in das ultraviolette Gebiet geht.

Das Absorptionsbild des Farbstoffs XXVI läßt demnach klar erkennen, daß die Verbindung ein einheitliches konjugiertes System bildet und die grüne Farbe infolgedessen eine Folge der nach entsprechend größeren

---

[11] G. Kortüm, Kolorimetrie, Photometrie und Spektrometrie, 3. Aufl., J. Springer, Berlin, 1955, S. 121.

[12] H. McConnel, *J. Chem. Phys.*, **20**, 700 (1952); R. P. Birnbaum, J. H. Linford und D. W. Style, *Trans. Faraday Soc.*, **49**, 735 (1953).

[13] C. H. Giles und S. M. K. Rahman, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 1213; Lewis und Calvin, *Chem. Rev.*, **25**, 273 (1939); Lewis und Bigeleisen, *J. Amer. Chem. Soc.*, **65**, 2102 (1943).

ABSORPTIONSKURVEN EINIGER UNTERSUCHTEN VERBINDUNGEN

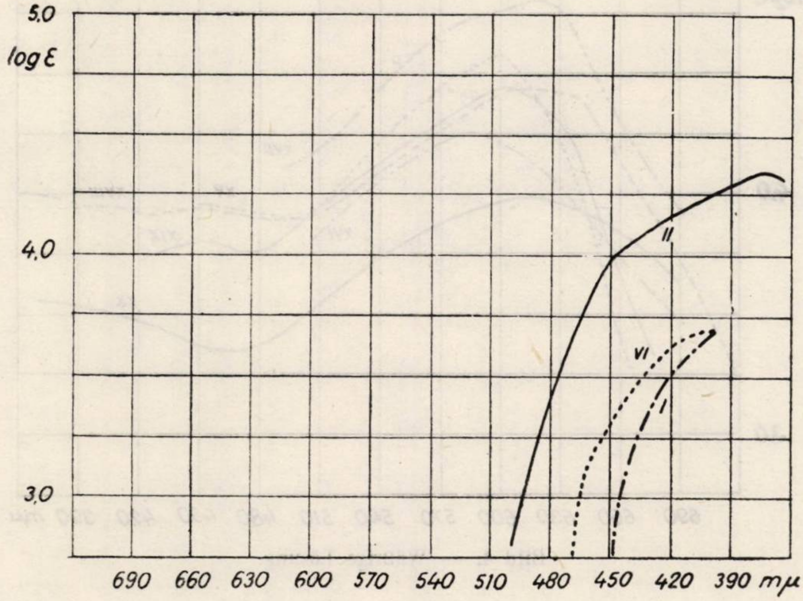


Bild 2. – Wäßrige Lösung.

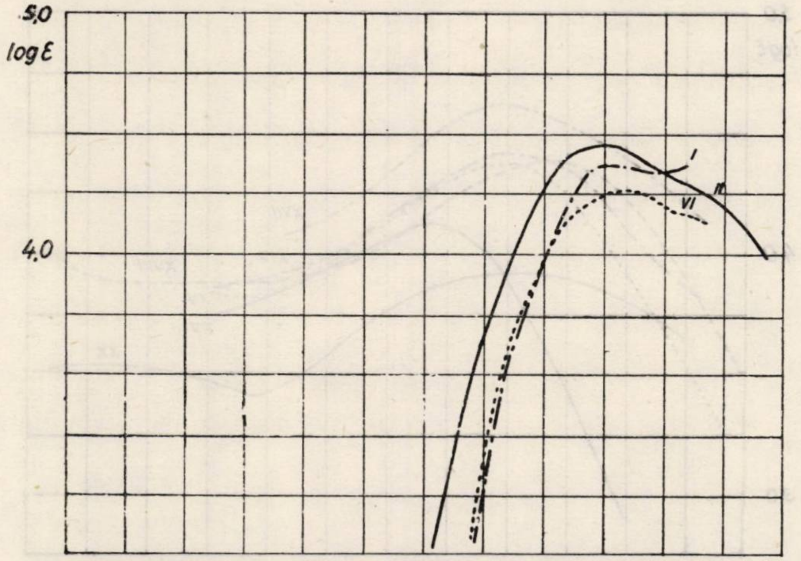


Bild 3. – Wäßrige 3% NaOH-Lösung.

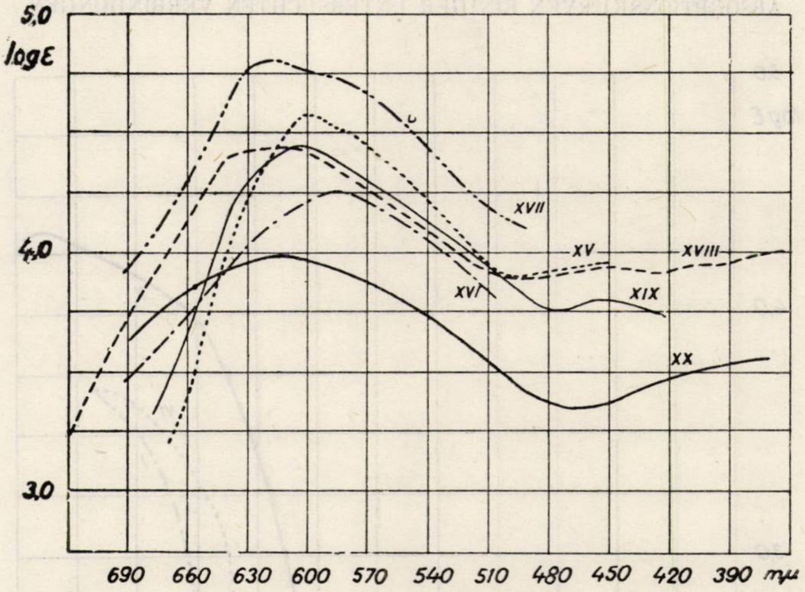


Bild 4. — Wäßrige Lösung.

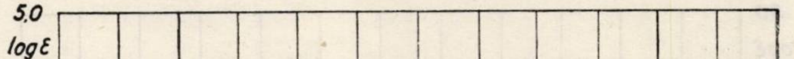


Bild 5. — Wäßrige 3% NaOH-Lösung.

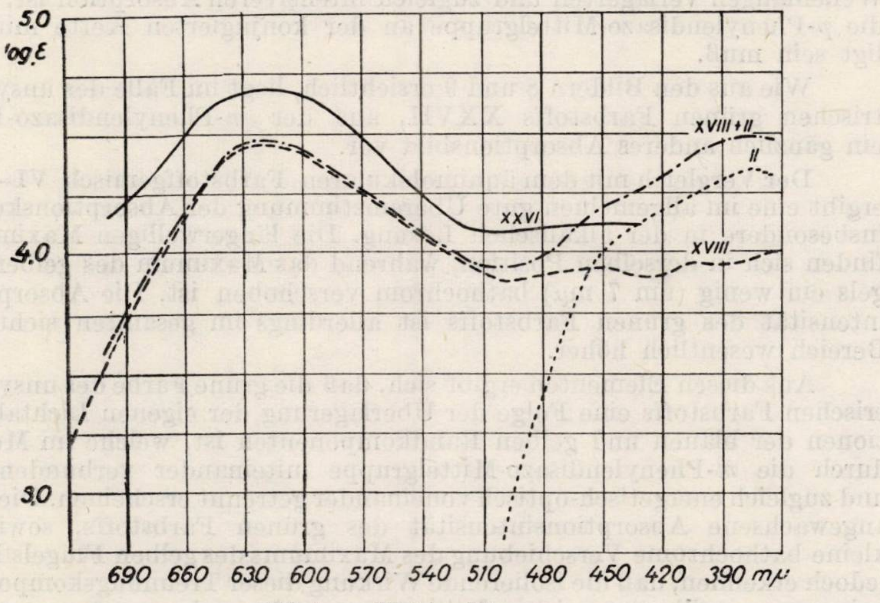


Bild 6. — Wäßrige Lösung.

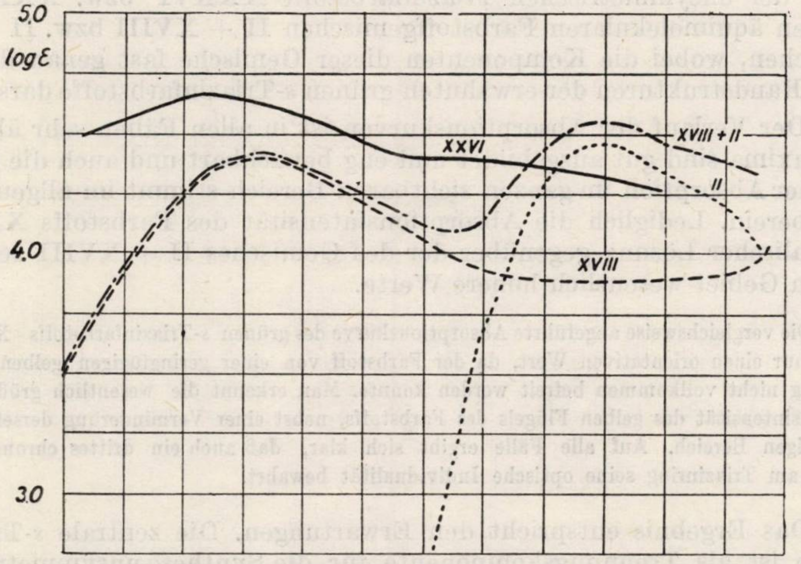


Bild 7. — Wäßrige 3% NaOH-Lösung.

Wellenlängen verlagerten und zugleich intensiveren Absorption ist, wobei die *p*-Phenylendisazo-Mittelgruppe an der konjugierten Kette mitbeteiligt sein muß.

Wie aus den Bildern 8 und 9 ersichtlich, liegt im Falle des unsymmetrischen grünen Farbstoffs XXVII, aus der *m*-Phenylendisazo-Reihe, ein gänzlich anderes Absorptionsbild vor.

Der Vergleich mit dem äquimolekularen Farbstoffgemisch VI—XIX ergibt eine im allgemeinen gute Übereinstimmung der Absorptionskurven, insbesondere in der alkalischen Lösung. Die längerwelligen Maxima befinden sich in derselben Position, während das Maximum des gelben Flügels ein wenig (um 7 mμ) bathochrom verschoben ist. Die Absorptionsintensität des grünen Farbstoffs ist allerdings im gesamten sichtbaren Bereich wesentlich höher.

Aus diesen Elementen ergibt sich, daß die grüne Farbe des unsymmetrischen Farbstoffs eine Folge der Überlagerung der eigenen Lichtabsorptionen der blauen und gelben Randkomponenten ist, welche im Molekül durch die *m*-Phenylendisazo-Mittelgruppe miteinander verbunden sind und zugleich energetisch-optisch voneinander getrennt erscheinen. Die stark angewachsene Absorptionsintensität des grünen Farbstoffs, sowie die kleine bathochrome Verschiebung des Maximums des gelben Flügels lassen jedoch erkennen, daß die isolierende Wirkung dieser Trennungskomponente keineswegs vollkommen ist und eine, wenn auch nur begrenzte, gegenseitige elektronische Beeinflussung der Randkomponenten dennoch stattfindet.

In den Bilderpaaren 10—11 und 12—13 werden die Absorptionsbilder der unsymmetrischen Triazinfarbstoffe XXXVI bzw. XXXVIII, mit den äquimolekularen Farbstoffgemischen II + XVIII bzw. II + XX verglichen, wobei die Komponenten dieser Gemische fast genau die farbigen Randstrukturen der erwähnten grünen *s*-Triazinfarbstoffe darstellen.

Der Verlauf der Absorptionskurven ist in allen Fällen sehr ähnlich, die Maxima sind gut ausgebildet und eng benachbart und auch die Intensität der Absorption im ganzen sichtbaren Bereich stimmt im allgemeinen gut überein. Lediglich die Absorptionsintensität des Farbstoffs XXXVI in alkalischer Lösung gegenüber der des Gemisches II + XVIII zeigt im ganzen Gebiet wesentlich höhere Werte.

Die vergleichsweise angeführte Absorptionskurve des grünen *s*-Triazinfarbstoffs XXXVII besitzt nur einen orientativen Wert, da der Farbstoff von einer geringfügigen gelben Verunreinigung nicht vollkommen befreit werden konnte. Man erkennt die wesentlich größere Absorptionsintensität des gelben Flügels des Farbstoffs, nebst einer Verminderung derselben im langwelligen Bereich. Auf alle Fälle ergibt sich klar, daß auch ein drittes chromophores System am Triazinring seine optische Individualität bewahrt.

Das Ergebnis entspricht den Erwartungen. Die zentrale *s*-Triazingruppe ist als Trennungskomponente für die Synthese unsymmetrischer Farbstoffe schon lange bekannt und findet in dieser Eigenschaft auch in der Technologie praktische Verwendung. Auf Grund von Literaturanga-

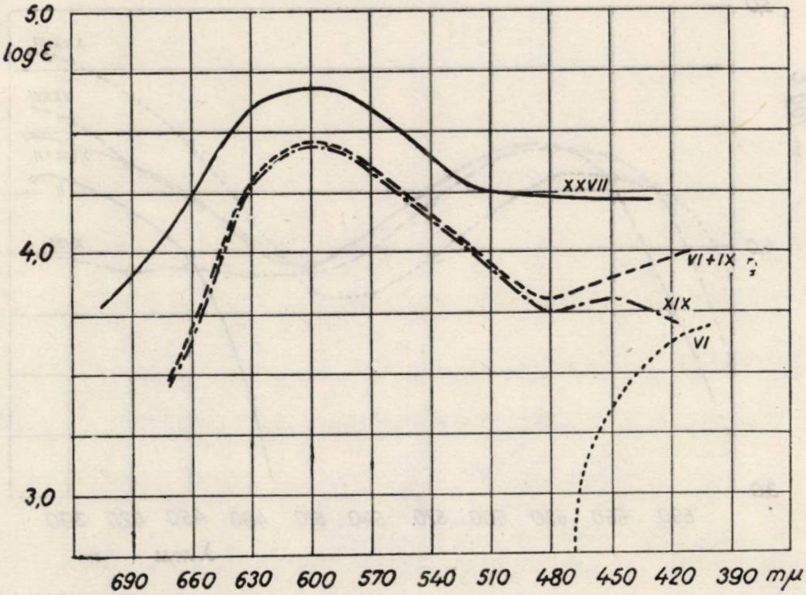


Bild 8. — Wäßrige Lösung.

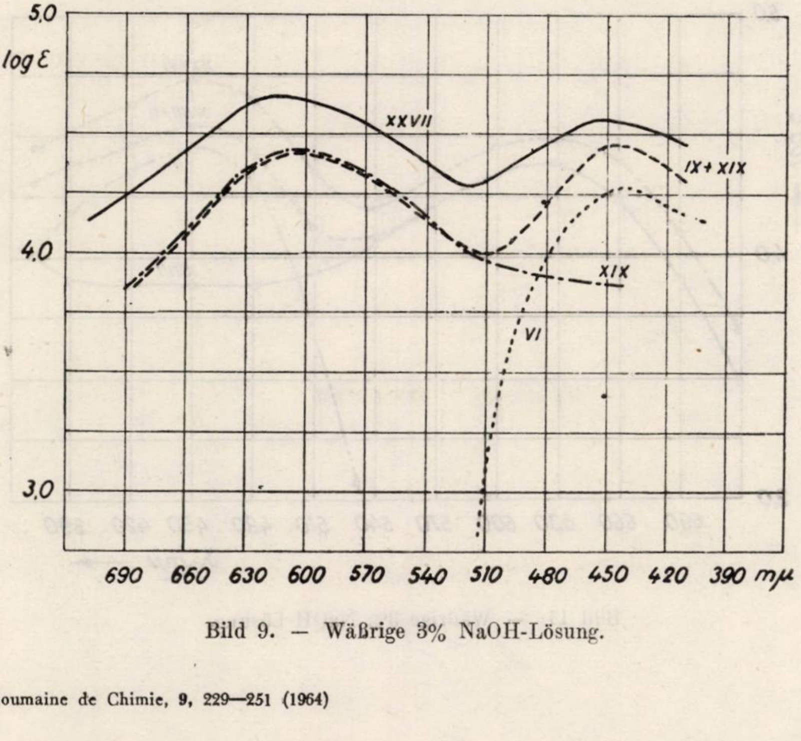


Bild 9. — Wäßrige 3% NaOH-Lösung.

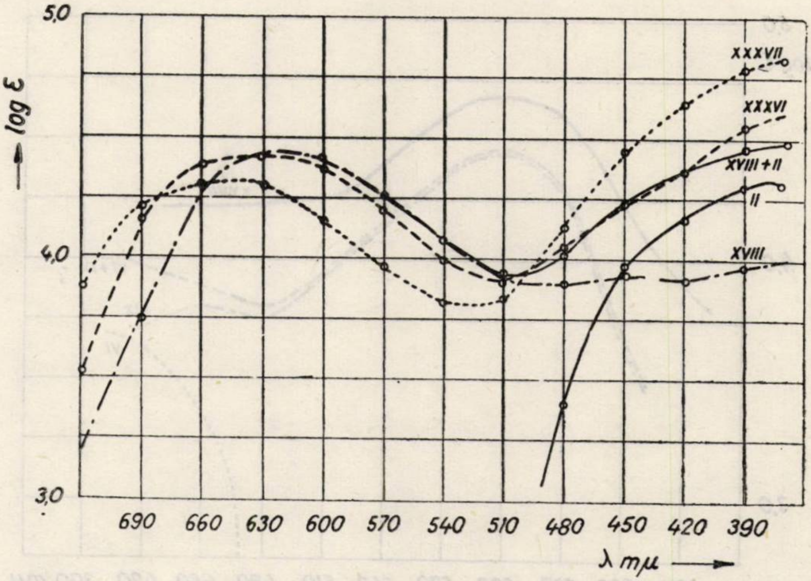


Bild 10. — Wäßrige Lösung.

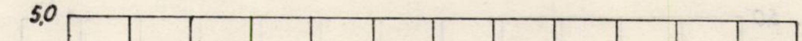


Bild 11. — Wäßrige 3% NaOH-Lösung.

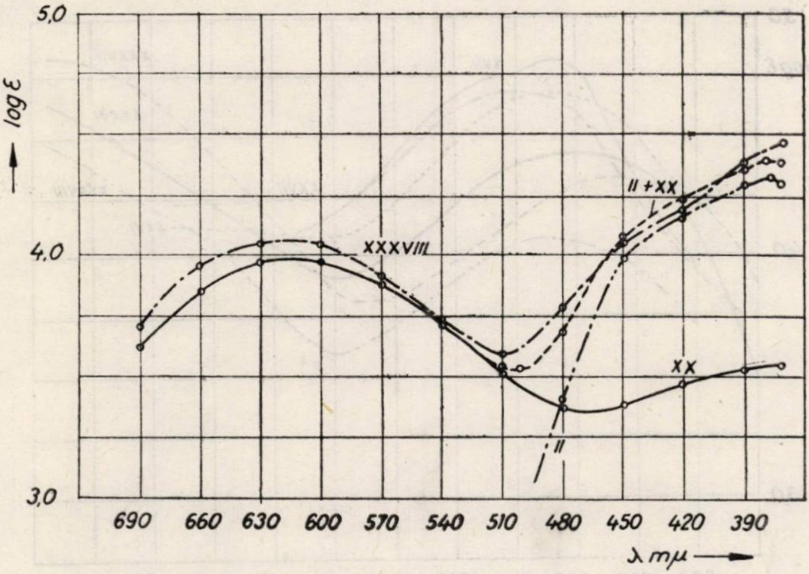


Bild 12. — Wäßrige Lösung.

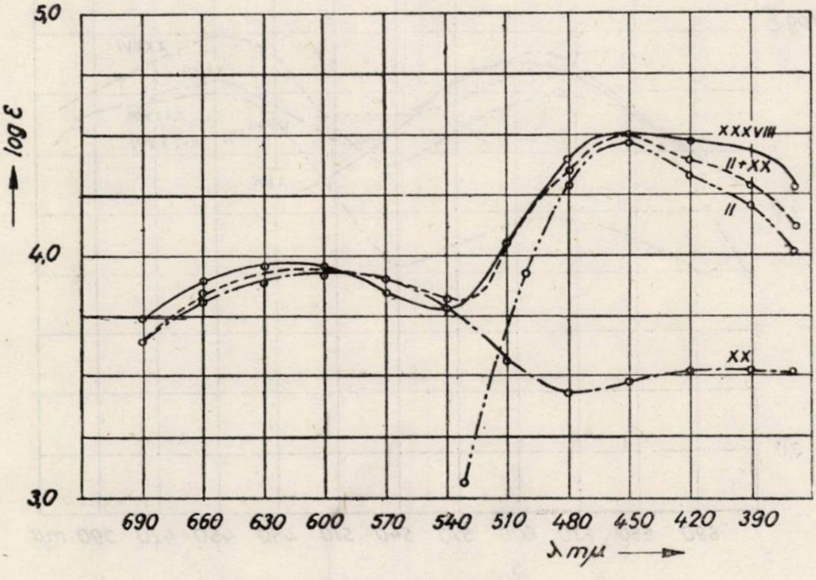


Bild 13. — Wäßrige 3% NaOH-Lösung.

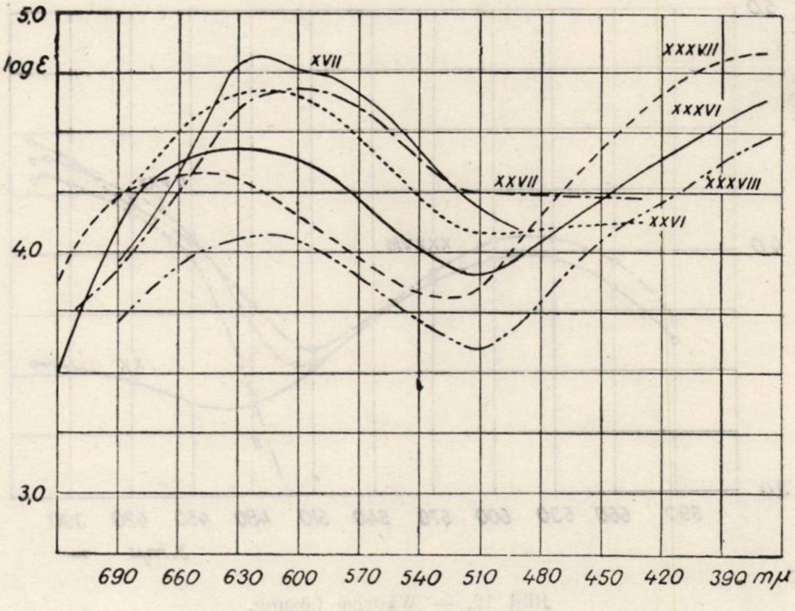


Bild 14. — Wäßrige Lösung.

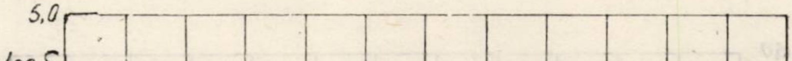


Bild 15. — Wäßrige 3% NaOH-Lösung.

ben[14] hätten wir sogar einen weitergehenden Trennungseffekt erwartet, denn die erhöhte Absorptionsintensität des Farbstoffs XXXVI in alkalischer Lösung dürfte durch die Acylierung der $NH_2$-Gruppen der Randkomponenten mit dem Cyanurchlorid kaum ausreichend begründet sein. Sie läßt eher eine, wenn auch nur geringe gegenseitige elektronische Beeinflussung der Randkomponenten erkennen, wie dies übrigens gelegentlich auch schon von anderer Seite[15] vermutet wurde.

In den Bildern 14 und 15 werden die Absorptionsbilder der grünen Farbstoffe XXVI und XXVII aus den Phenylendisazo-Reihen, der grünen Farbstoffe XXXVI und XXXVIII aus der *s*-Triazin-Reihe, sowie des blauen Disazofarbstoffs XVII, der keine Mittelkomponente enthält, zusammenfassend dargestellt.

Diese Gegenüberstellung läßt die bereits aufgezeigten übereinstimmenden Aspekte, ebenso die unterschiedlichen Merkmale, vor allem in den alkalischen Lösungen, besonders klar hervortreten. Man erkennt den additiven Charakter der Absorption der *m*-Phenylendisazo- (XXVII) und Triazinfarbstoffe (XXXVI und XXXVIII), sowie die wesentlich kleinere Absorptionsintensität des blauen Anthrachinonflügels des Farbstoffs XXXVIII; des weiteren erkennt man die stark bathochrom verlagerte und vereinheitlichte breite Absorption des konjugierten *p*-Phenylendisazofarbstoffs XXVI, sowie die verwandte Absorptionskurve des ebenfalls konjugierten Farbstoffs XVII, in welchem die Randkomponenten direkt miteinander verbunden sind, ohne die Vermittlung durch eine Mittelkomponente.

## SCHLUSSFOLGERUNGEN

Die spektrophotometrische Untersuchung der von uns hergestellten und vorher papierchromatographisch und koloristisch geprüften, hauptsächlich unsymmetrischen Phenylendisazofarbstoffe läßt erkennen, daß eine *m*-Phenylendisazo-Mittelgruppe die Konjugation einer Polyenkette weitgehend unterbricht, während eine *p*-Phenylendisazo-Mittelgruppe die durchgehende Konjugation einer Polyenkette gewährleistet. Infolgedessen kann die *m*-Phenylendisazo-Mittelgruppe die Rolle einer Trennungskomponente in der Synthese unsymmetrischer Farbstoffe spielen, während die *p*-Phenylendisazo-Mittelgruppe den Übergang der beweglichen Elektronen ermöglicht und somit keine Trennungskomponente ist. Diese Tatsache kann auch als ein Beitrag zur vorwiegend chinoiden Struktur der *p*-Phenylendisazo-Gruppe angesehen werden, wodurch sie gleichzeitig ihre zufriedenstellende Erklärung findet.

---

[14] M. I. S. Dewar, The electronic theory of organic chemistry, Univ. Press, London, 1949, S. 160; A. Maccoll, *J. Chem. Soc.*, **1946**, 670; W. Ruske, *Chem. Tech.* (*Berlin*), **12**, 644 (1954).

[15] W. I. Mur, *Zhur. Obshchei Khim.*, **29**, 2267 (1959); W. I. Mur und G. N. Woroshtsow, *Zhur. Obshchei Khim.*, **30**, 1983 (1960); Koopmann, *Rec. Trav. chim.*, **80**, 158 (1961).

# TRAVAUX PARUS AUX ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

SILVIA IONESCU, **Reacţii chimice induse de radiaţiile ionizante** (Réactions chimiques produites par les radiations ionisantes), 271 p., 15 lei.

C. D. NENIŢESCU, I. P. CANTUNIARI, I. G. DINULESCU, **Nomenclatura chimiei organice** (Nomenclature de la chimie organique), 96 p., 3,65 lei.

G. A. RĂDULESCU, **Proprietăţile ţiţeiurilor romîneşti** (Propriétés des pétroles bruts roumains), 357 p. + 9 pl., 19,20 lei.

I. REICHEL, **Tehnologia coloranţilor antrachinonici** (Technologie des colorants anthraquinoniques), 440 p. + 3 pl., 21,50 lei.

* * * **Symposion über aktuelle Fragen der Chemie und Technologie des Zellstoffes** (Jassy 23. – 27. September 1961), 627 p. + 4 pl., 39 lei.

ILIE VASILESCU, **Enzimele** (Les enzymes), 429 p., 22,80 lei.

CĂLIN ADRIAN VASILESCU, PERICLE SVORONOS, VICTOR PIMSNER, **Exploatarea raţională a gazelor naturale** (Exploitation rationnelle des gaz naturels), 367 p. + 7 pl., 26,40 lei.

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT

PRINTED IN RUMANIA

19

# NOTICE TO AUTHORS

*Revue Roumaine de Chimie* publishes papers in chemistry in the following anguages : English, French, Russian, German or Spanish. Authors are requested to submit papers, reviews, notes or short communications, which have not been previously published elsewhere. Manuscripts should be typewritten double spaced. Tables are to be submitted on separate pages. Diagrams must be drawn in Indian ink on transparent paper. Tables and illustrations will be numbered with Arabic figures and their number will be kept to a minimum ; the same data must not be given in tables and in illustrations. Separate sheets with chemical formulas and with the captions must be included. References should be cited according to their order in the text ; names of authors must be preceded by their initials ; periodicals are to be abridged according to the international usage (cf. e.g. *Current Chemical Papers*). References are to be grouped at the end of the paper, although they will appear as footnotes. A summary of maximum 15 lines must precede the text.

A number of 50 free reprints will be supplied to the authors. The contents of the papers shall be the sole responsibility of the authors. Papers from Rumania and from abroad are taken in consideration.

All correspondence should be addressed to The Editor, Strada Dumbrava Roşie 23, Bucureşti 9, Rumania.

La « Revue Roumaine de Chimie » paraît 12 fois par an.

Le prix d'un abonnement est de 120 lei.

En Roumanie, les demandes d'abonnement peuvent être adressées aux offices postaux, aux agences de poste et aux facteurs.

Toute commande de l'étranger (fascicules ou abonnements) sera adressée à

CARTIMEX
Boîte postale 134—135
Bucarest
Roumanie

ou à ses représentants à l'étranger.

**Lei 12. –**

F1103

# REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

TOME 9
N° 4
Avril 1964

Rev. Roumaine Chim. pp. 253—336

ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

COMITÉ DE RÉDACTION

*Rédacteur en chef :*

C. D. NENIŢESCU, membre de l'Académie de la République Populaire Roumaine.

*Rédacteurs en chef adjoints :*

A. T. BALABAN et V. E. SAHINI, membres correspondants de l'Académie de la République Populaire Roumaine.

*Collège de rédaction :*

CR. SIMIONESCU, membre de l'Académie de la République Populaire Roumaine; EM. BRATU, M. IONESCU et CONST. GH. MACAROVICI, membres correspondants de l'Académie de la République Populaire Roumaine et Pr G. OSTROGOVICH.

Paraît 12 fois par an

# REVUE ROUMAINE
# DE
# CHIMIE

Tome 9, N° 4 Avril 1964

Page

I. G. MURGULESCU, FL. BĂRBULESCU, Sur la solvolyse du diphénylchlorométhane dans un mélange d'alcools . . . . . . . . . . . . . . . . . . 255—261

Д. ШТ. ГЕРДЖИКОВ, Взаимосвязь между энергиями металлических кристаллических решеток и поляризуемостями соответствующих ионов . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 263—264

P. SPACU, CONSTANȚA GHEORGHIU and ELENA CRISTUREAN, Complex Compounds of Palladium(II) with Paludrine. I . . . . . . . . . . . . . 265—271

TIBERIU NĂȘCUȚIU, Papierchromatographie anorganischer Substanzen. $R_f$-Werte anorganischer Ionen in Methanol-Fließmitteln . . . . . . . . . 273—282

TIBERIU NĂȘCUȚIU, The Analysis of Inorganic Substances by Radioactivation on Chromatographic Paper. II. Thorium and Rare Earths . . . . . . . . 283—287

CARMEN GRIGORESCU-SABĂU and ȘTEFANIA SPIRIDON, Ion Exchange Equilibria in the Presence of Organic Solvents. II. The Variation of the Distribution Coefficient of Scandium . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 289—298

J. REICHEL, R. BACALOGLU und W. SCHMIDT, IR-Spektren von *p*-substituierten N-Phenylbenzamiden. Über die Struktur von acyclischen Säureamiden, unter Berücksichtigung ihrer IR- und UV-Spektren. . . . . . . . . . 299—318

CLAUDE NICOLAU, OSWALD HÖRER, ERNEST THOMAS, EUGENIA STROESCU and IANCU PASCARU, Free Radicals in Enzymatic Reactions. I. Free Radical Formation in the Coeruloplasmin-*p*-Phenylenediamine System . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 319—324

CLAUDE NICOLAU, ERNEST THOMAS, OSWALD HÖRER and EUGENIA STROESCU, Free Radicals in Enzymatic Reactions. II. The Action of $Fe^{2+}$ Ions on Free Radical Formation in the Coeruloplasmin-*p*-Phenylenediamine System . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 325—329

MIRCEA IONESCU et SILVIA IONUȚ-CARAGIANI, Le caractère chimique héréditaire des formes biologiques et sa variabilité. Cas de l'espèce « Zea mays» 331—336

RÉDACTION: Str. Dumbrava Roșie 23, Bucarest 9, Roumanie

Revue Roumaine de Chimie, 9, 255—261 (1964)

# SUR LA SOLVOLYSE DU DIPHÉNYLCHLOROMÉTHANE DANS UN MÉLANGE D'ALCOOLS

I. G. MURGULESCU et FL. BĂRBULESCU

Laboratoires de Chimie Physique II et III, Université de Bucarest

*Reçu le 27 février 1964*

La solvolyse du diphénylchlorométhane dans un mélange d'alcools à chaînes linéaires, découle suivant un système de réactions parallèles, indépendantes, entre lesquelles il n'existe aucune influence réciproque. Chaque alcool du mélange réagit avec le diphénylchlorométhane, sans être influencé par la présence de l'autre.

Dans un travail antérieur [1] nous avons étudié la solvolyse du diphénylchlorométhane dans des alcools avec la chaîne hydrocarbonée linéaire, à partir de l'alcool méthylique jusqu'à l'alcool *n*-heptylique inclusivement. L'expérience a montré que, en général, la constante de vitesse de la réaction de solvolyse décroît avec le nombre des atomes de carbone de la molécule d'alcool. Il a résulté de même que, dans la limite des erreurs expérimentales, l'énergie d'activation est la même pour tous les alcools étudiés. Dans ces conditions, les constantes cinétiques des réactions de solvolyse dépendent seulement des différences entre les facteurs de fréquence $A$ de l'équation d'Arrhenius : $k = A \exp(-E/RT)$. Dans le travail cité nous avons montré la signification théorique de ces différences, à l'aide de la théorie classique d'activation par les collisions intermoléculaires, de même que par la théorie du complexe activé.

Dans le travail présent, on continue cette étude, en considérant la réaction entre le diphénylchlorométhane et les mélanges binaires des mêmes alcools, afin d'établir si la solvolyse découle par un système de réactions parallèles indépendantes ou par des processus qui s'influencent réciproquement.

---

[1] I. G. MURGULESCU et FL. BĂRBULESCU, *Rev. chim. Acad. R.P.R.*, 8, 2 (1963).

## PARTIE THÉORIQUE

Dans un mélange binaire d'alcools, la solvolyse du diphénylchlorométhane a lieu d'après les réactions simultanées suivantes :

$$\text{I} \qquad (C_6H_5)_2{=}CHCl + R_1OH \xrightarrow{k_1} (C_6H_5)_2{=}CHOR_1 + HCl$$

$$\text{II} \qquad (C_6H_5)_2{=}CHCl + R_2OH \xrightarrow{k_2} (C_6H_5)_2{=}CHOR_2 + HCl$$

Si $a$ est la concentration initiale du diphénylchlorométhane, $b_1$ et $b_2$ les concentrations initiales des deux alcools du mélange, on a :

$$\frac{\mathrm{d}x_1}{\mathrm{d}t} = k_1\,[a-(x_1+x_2)]\,(b_1-x_1)\,; \quad \frac{\mathrm{d}x_2}{\mathrm{d}t} = k_2\,[a-(x_1+x_2)](b_2-x_2),$$

$x_1$ et $x_2$ étant les diminutions de concentration du diphénylclorométhane causées par les réactions I, respectivement II. Si l'on introduit la diminution totale $x$ de cette concentration :

$$x = x_1 + x_2$$

et si l'on néglige les quantités $x_1$ et $x_2$ par rapport aux concentrations $b_1$ et $b_2$, il résulte :

$$\frac{\mathrm{d}x_1}{\mathrm{d}t} = k_1 b_1\,(a - x)\,; \quad \frac{\mathrm{d}x_2}{\mathrm{d}t} = k_2 b_2\,(a - x). \qquad (1)$$

On peut considérer ici deux cas, selon que l'une des réactions de solvolyse a la vitesse incomparablement plus grande que l'autre, ou que les vitesses des deux réactions ont des valeurs comparables entre elles.

Dans le premier cas, si I est la réaction rapide, toute la diminution de concentration du diphénylchlorométhane se réduit pratiquement à $x_1$, c'est-à-dire que $x \sim x_1$, donc :

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = k_1 b_1\,(a - x). \qquad (2)$$

En intégrant on obtient la relation

$$k_1 = \frac{2{,}303}{b_1\,t}\log\frac{a}{a-x} \qquad (3)$$

qui permet de déterminer la constante de vitesse du processus plus rapide des diminutions totales de concentrations du dérivé halogéné. Ce cas pourrait apparaître dans les mélanges d'alcools méthylique ou éthylique avec les alcools supérieurs, comme *n*-hexylique ou *n*-heptylique, les constantes de vitesse de la solvolyse de ces derniers alcools étant 10—20 fois plus petites que pour les premiers.

Dans le second cas, en faisant la somme des équations (1), on obient

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = (k_1 b_1 + k_2 b_2)\,(a - x). \tag{4}$$

C'est l'équation différentielle d'une réaction de premier ordre, dont la constante cinétique $k$ dépend aussi bien des constantes de vitesses $k_1$ et $k_2$ des deux processus de solvolyse isolés (I, II), que de la composition du mélange des alcools :

$$k = k_1 b_1 + k_2 b_2. \tag{5}$$

En intégrant l'équation (4) on obtient :

$$k = k_1 b_1 + k_2 b_2 = \frac{2{,}303}{t} \log \frac{a}{a - x}. \tag{6}$$

Comme on connaît les constantes $k_1$ et $k_2$ et les concentrations $b_1$ et $b_2$ des mélanges d'alcools, on peut vérifier l'équation (6).

La validité des équations (3) et (6) démontre que la solvolyse découle dans le mélange suivant un système de réactions parallèles I et II, qui ne s'influencent pas réciproquement. Le but de la note présente est de prouver la validité des deux équations établies.

L'équation (5) qui représente la relation entre la constante de solvolyse du mélange et les constantes individuelles de solvolyse, dans chacun des deux alcools qui constituent le mélange binaire, peut être exprimée par les facteurs de fréquence de l'équation d'Arrhenius :

$$A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) = A_1 b_1 \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) + A_2 b_2 \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right),$$

$A$, $A_1$ et $A_2$ étant les facteurs de fréquence pour la réaction de solvolyse dans le mélange et dans les deux alcools isolés, et $E$, $E_1$ et $E_2$ les énergies d'activation correspondantes.

Dans la note précédente nous avons montré que $E_1 = E_2$. Il n'existe aucun motif à priori pour que $E$ diffère de $E_1$ et de $E_2$. Donc, $E = E_1 = E_2$ et, finalement :

$$A = A_1 b_1 + A_2 b_2. \tag{7}$$

Comme on connaît la composition du mélange (les concentrations $b_1$ et $b_2$) et les facteurs $A_1$ et $A_2$ qui se rapportent à la solvolyse dans les alcools isolés, l'équation (7) permet d'évaluer le facteur de fréquence $A$ correspondant à la solvolyse dans le mélange des deux alcools, et, par conséquent, de connaître les caractéristiques de la solvolyse dans n'importe quel mélange binaire.

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

On a déterminé, de même que dans l'étude des réactions simples de solvolyse de la note précédente, la diminution totale de concentration du diphénylchlorométhane, en dosant la quantité équivalente de HCl formée pendant la réaction. Le dosage de l'acide chlorhydrique a été effectué par titration avec de l'alcoolate de sodium 0,1 *n*, en présence de phénolphtaléine.

Dans le tableau 1 sont inscrits les résultats de la solvolyse d'un mélange binaire d'alcool méthylique et *n*-hexylique. Les deux dernières colonnes contiennent les valeurs des expressions $k_1b_1$ et $k_1b_1 + k_2b_2$ calculées à l'aide des équations (3), respectivement (6). On n'observe aucune différence importante entre les deux séries de résultats, aussi longtemps que la concentration de l'alcool méthylique ne se réduit à 1/10 de celle de l'autre alcool.

*Tableau 1*

$a = 1,00.10^{-4}$ mol. cm$^{-3}$ (diphénylchlorométhane) ; $b_1 = 12,112.10^{-3}$ mol. cm$^{-3}$ (alc. méthylique) ; $b_2 = 3,94.10^{-3}$ mol. cm$^{-3}$ (alc. *n*-hexylique)
T = 50°C

| $t$ sec | $a - x$ mol. cm$^{-3}$ | $k_1b_1$ mol$^{-1}$ cm$^3$ sec$^{-1}$ | $k_1b_1 + k_2b_2$ mol$^{-1}$ cm$^3$ sec$^{-1}$ |
|---|---|---|---|
| 0 | $1.10^{-4}$ | | |
| 130 | $0,850.10^{-4}$ | $1,24.10^{-3}$ | $1,25.10^{-3}$ |
| 240 | $0,735.10^{-4}$ | $1,22.10^{-3}$ | $1,28.10^{-3}$ |
| 314 | $0,665.10^{-4}$ | $1,29.10^{-3}$ | $1,30.10^{-3}$ |
| 360 | $0,625.10^{-4}$ | $1,30.10^{-3}$ | $1,30.10^{-3}$ |
| 490 | $0,525.10^{-4}$ | $1,30.10^{-3}$ | $1,31.10^{-3}$ |
| 660 | $0,425.10^{-4}$ | $1,29.10^{-3}$ | $1,29.10^{-3}$ |
| 760 | $0,375.10^{-4}$ | $1,29.10^{-3}$ | $1,28.10^{-3}$ |
| | Moyenne | $1,23.10^{-3}$ | Moyenne $1,29.10^{-3}$ |

La solvolyse du diphénychlorométhane dans l'alcool méthylique ayant une vitesse 15 fois plus grande que dans l'alcool *n*-hexylique, on peut appliquer l'équation d'approximation (3) au lieu de l'équation exacte (6), qui tient compte aussi de la réaction parallèle plus lente.

Le tableau 2 contient les résultats cinétiques concernant la solvolyse du diphénylchlorométhane dans un mélange binaire d'alcool *n*-propylique et alcool *n*-amylique. Les vitesses de solvolyse pour chacun de ces alcools étant comparables entre elles, on doit appliquer l'équation (6). La valeur calculée a été obtenue à l'aide des constantes individuelles $k_1$ et $k_2$, déterminées expérimentalement.

*Tableau 2*

$T = 50°C$ ; $a = 1{,}00 . 10^{-4}$ mol.cm$^{-3}$ ;
$b_1 = 3{,}287 . 10^{-3}$ ;
$b_2 = 6{,}816 . 10^{-3}$ mol.cm$^{-3}$ ;
$a$ = diphénylchlorométhane ;
$b_1$ = alc. $n$-propylique ;
$b_2$ = alc. $n$-amylique ;

| $t$ sec | $a - x$ mol.cm$^{-3}$ | $k_1b_1 + k_2b_2$ mol$^{-1}$ . cm$^3$.sec$^{-1}$ |
|---|---|---|
| 0 | $1 . 10^{-4}$ | — |
| 300 | $0{,}925 . 10^{-4}$ | $2{,}60 . 10^{-4}$ |
| 540 | $0{,}865 . 10^{-4}$ | $2{,}59 . 10^{-4}$ |
| 840 | $0{,}800 . 10^{-4}$ | $2{,}66 . 10^{-4}$ |
| 1080 | $0{,}745 . 10^{-4}$ | $2{,}72 . 10^{-4}$ |
| 1800 | $0{,}635 . 10^{-4}$ | $2{,}52 . 10^{-4}$ |
| 2700 | $0{,}500 . 10^{-4}$ | $2{,}57 . 10^{-4}$ |
| 3600 | $0{,}400 . 10^{-4}$ | $2{,}55 . 10^{-4}$ |
| 5400 | $0{,}230 . 10^{-4}$ | $2{,}72 . 10^{-4}$ |
| 8100 | $0{,}110 . 10^{-4}$ | $2{,}72 . 10^{-4}$ |
| | Moyenne : | $2{,}65 . 10^{-4}$ |
| | Calculée : | $2{,}72 . 10^{-4}$ |

On a évalué l'énergie d'activation du processus de solvolyse dans le mélange en utilisant l'équation d'Arrhenius et le procédé graphique, en représentant la variation du log $k$ en fonction de $1/T$. Pour les différents mélanges, on obtient des lignes droites, parallèles (fig. 1), ce qui démontre que les énergies d'activation dans les différents mélanges sont égales entre elles.

*Tableau 3*

| $T$ | $k_1$ mol$^{-1}$ cm$^3$.sec$^{-1}$ alc. méth. | $k_2$ mol$^{-1}$.cm$^3$ sec$^{-1}$ alc. $n$-hex. | $b_1$ mol.cm$^{-3}$ alc. méth. | $b_2$ mol.cm$^{-3}$ alc. $n$-hex. | $k$ mol$^{-1}$. cm$^3$ . sec$^{-1}$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | exp. | calc. (3) | calc. (6) |
| 30° | $7{,}148 . 10^{-2}$ | $1{,}600 . 10^{-3}$ | $12{,}112 . 10^{-3}$ | $3{,}940 . 10^{-3}$ | $8{,}62 . 10^{-4}$ | $8{,}55 . 10^{-4}$ | $8{,}81 . 10^{-4}$ |
| | | | $18{,}160 . 10^{-3}$ | $1{,}972 . 10^{-3}$ | $1{,}29 . 10^{-3}$ | $1{,}23 . 10^{-3}$ | $1{,}29 . 10^{-3}$ |
| 50° | $5.30 . 10^{-1}$ | $1{,}246 . 10^{-2}$ | $12{,}112 . 10^{-3}$ | $3{,}94\ . 10^{-3}$ | $6{,}12 . 10^{-3}$ | $6{,}13 . 10^{-3}$ | $6{,}47 . 10^{-3}$ |
| | | | $18{,}160 . 10^{-3}$ | $1{,}972 . 10^{-3}$ | $9{,}14 . 10^{-3}$ | $9{,}15 . 10^{-3}$ | $1{,}06 . 10^{-3}$ |

## RÉSULTATS

Dans le tableau 3 sont donnés les résultats de l'étude de la solvolyse dans des mélanges d'alcools méthylique et $n$-hexylique. Les trois dernières colonnes contiennent les valeurs des constantes de vitesses obtenues par l'expérience et celles calculées à l'aide des formules (3) et (6). Comme on peut le voir, les différences entre les valeurs des deux dernières colonnes restent dans la limite des erreurs expérimentales, ainsi que l'on pouvait s'y attendre, en tenant compte des rapports entre les constantes de solvolyse des deux alcools du mélange. Les conditions ne sont pas favorables pour mettre en évidence l'ainsi nommée « pause sans réaction » (*reaktions-*

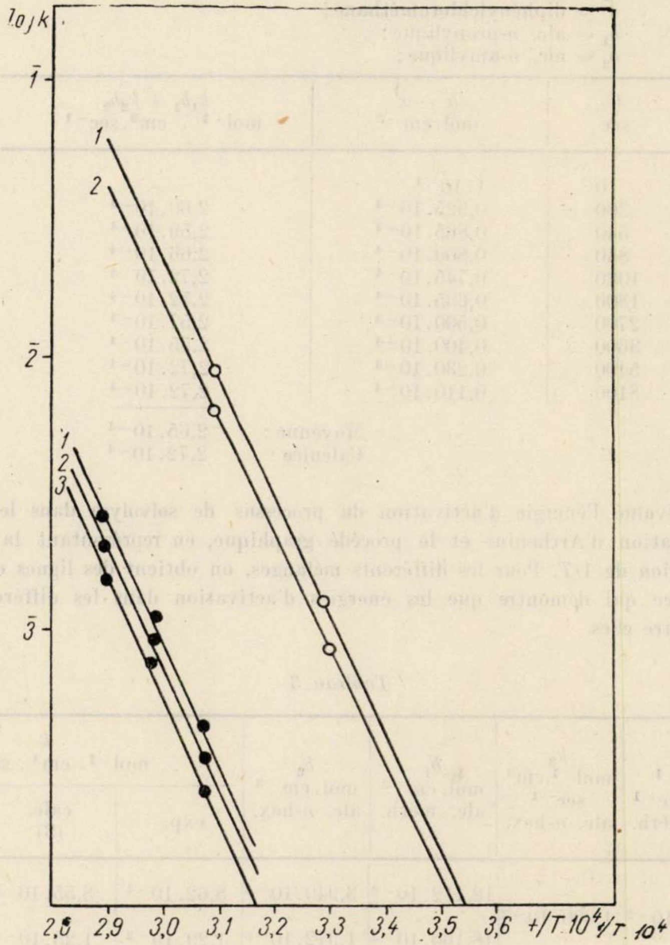


Fig. 1. — Solvolyse du diphénylchlorométhane dans un mélange d'alcools.

○ Alcool méthylique + alcool *n*- hexylique
1. $b_1=12{,}112.10^{-3}$ mol.cm$^{-3}$ ; $b_2=3{,}94.10^{-3}$ mol.cm$^{-3}$
2. $b_1=18{,}160.10^{-3}$ mol.cm$^{-3}$ ; $b_2=1{,}972.10^{-3}$ mol.cm$^{-3}$
● Alcool *n*-propylique + alcool *n*-amylique
1. $b_1=9{,}864.10^{-3}$ mol.cm$^{-3}$ ; $b_2=2{,}272.10^{-3}$ mol.cm$^{-3}$
2. $b_1=6{,}576.10^{-3}$ mol.cm$^{-3}$ ; $b_2=4{,}544.10^{-3}$ mol.cm$^{-3}$
3. $b_1=3{,}288.10^{-3}$ mol.cm$^{-3}$ ; $b_2=6{,}816.10^{-3}$ mol.cm$^{-3}$

*lose Pause*). [2] Il faudrait pour cela utiliser des mélanges ayant un grand contenu en diphénylchlorométhane nécessaire pour épuiser l'alcool méthylique, ce qui est très difficile à réaliser.

Les résultats de la solvolyse du diphénylchlorométhane dans le mélange alcool *n*-propylique et *n*-amylique sont inscrits dans le tableau 4. Les deux dernières colonnes contiennent les constantes de vitesse trouvées par l'expérience en utilisant la relation (6) et celles calculées par la formule (5) à l'aide des constantes de solvolyse individuelles, des deux alcools du mélange. La concordance entre les données expérimentales et les valeurs calculées est satisfaisante.

*Tableau 4*

| $T$ °C | $k_1$ mol$^{-1}$.cm$^3$.sec$^{-1}$ alc.*n*-prop. | $k_2$ mol$^{-1}$.cm$^3$.sec$^{-1}$ alc.*n*-amyl. | $b_1$ mol.cm$^{-3}$ alc. *n*-prop. | $b_2$ mol.cm$^{-3}$ alc. *n*-amyl. | $k_1b_1 + k_2b_2$ mol$^{-1}$.cm$^3$.sec$^{-1}$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | exp. | calc. |
| 50° | $4{,}00.10^{-2}$ | $2{,}14.10^{-2}$ | $9{,}864.10^{-3}$ | $2{,}272.10^{-3}$ | $4{,}48.10^{-4}$ | $4{,}44.10^{-4}$ |
| | | | $6{,}576.10^{-3}$ | $4{,}544.10^{-3}$ | $3{,}44.10^{-4}$ | $3{,}55.10^{-4}$ |
| | | | $3{,}288.10^{-3}$ | $6{,}816.10^{-3}$ | $2{,}63.10^{-4}$ | $2{,}72.10^{-4}$ |
| 60° | $1{,}01.10^{-1}$ | $5{,}91.10^{-2}$ | $9{,}864.10^{-3}$ | $2{,}272.10^{-3}$ | $1{,}13.10^{-3}$ | $1{,}15.10^{-3}$ |
| | | | $6{,}576.10^{-3}$ | $4{,}544.10^{-3}$ | $9{,}35.10^{-4}$ | $9{,}32.10^{-4}$ |
| | | | $3{,}288.10^{-3}$ | $6{,}816.10^{-3}$ | $7{,}90.10^{-4}$ | $7{,}31.10^{-4}$ |
| 70° | $2{,}31.10^{-1}$ | $1{,}26.10^{-1}$ | $9{,}864.10^{-3}$ | $2{,}272.10^{-3}$ | $2{,}70.10^{-3}$ | $2{,}57.10^{-3}$ |
| | | | $6{,}576.10^{-3}$ | $4{,}544.10^{-3}$ | $1{,}98.10^{-3}$ | $2{,}09.10^{-3}$ |
| | | | $3{,}288.10^{-3}$ | $6{,}816.10^{-3}$ | $1{,}51.10^{-3}$ | $1{,}61.10^{-3}$ |

De la pente des droites (fig. 1) il résulte une énergie d'activation des processus de solvolyse, égale à 19,47 Kcal/mol, pour le mélange d'alcool *n*-propylique + alcool *n*-amylique et 19,21 Kcal/mol pour l'alcool méthylique et l'alcool *n*-hexylique. Comme on pouvait s'attendre, cette valeur est la même pour tous les mélanges et égale à l'énergie d'activation des réactions de solvolyse dans les alcools isolés.

Les résultats obtenus dans ce travail montrent que la solvolyse du diphénylchlorométhane dans un mélange d'alcools à chaîne linéaire a lieu par un système de réactions parallèles indépendantes, entre lesquelles il n'existe pas d'influence réciproque. La réaction de solvolyse découle pour chaque alcool du mélange sans être influencée par la présence de l'autre alcool, ou par sa vitesse de solvolyse.

---

[2] A. Skrabal, Homogenkinetik, Dresden u. Leipzig, 1941, p. 166.

Revue Roumaine de Chimie, **9**, 263—264 (1964)

# ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕЖДУ ЭНЕРГИЯМИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ РЕШЕТОК И ПОЛЯРИЗУЕМОСТЯМИ СООТВЕТСТВУЮЩИХ ИОНОВ

Д. ШТ. ГЕРДЖИКОВ

г. Поморие, Болгария

Дана эмпирическая взаимосвязь, выражающая линейную взаимосвязь между энергиями металлических кристаллических решеток и логарифмов поляризуемости ионов металлических атомов.

В одной из предыдущих работ [1] было показано, что существует линейная взаимосвязь между энергиями кристаллических решеток гетерополярных «аналогичных соединений» и логарифмом поляризуемостей соответствующих аналогичных ионов. «Аналогичные соединения» имеют одинаковые катионы или анионы и аналогичные (подобные) анионы или катионы.

Кристаллическая решетка металлов, согласно современным представлениям[2], состоит из катионов и электронного « газа », который принадлежит в целом твердому телу. На основании этого представления мы можем до известной степени провести аналогию между металлической кристаллической решеткой и ионной кристаллической решеткой, состоящей из катионов и анионов.

Настоящая работа ставит своей задачей применить упомянутую выше взаимосвязь[3] соответствующим образом к энергии металлических кристаллических решеток. Под энергией металлической кристаллической решетки мы понимаем работу, необходимую для доведения металлической кристаллической решетки до свободных металлических ионов и электронного « газа ».

Энергию металлической решетки ($E$) можно вычислить при помощи экспериментальных данных

$$E = S + I, \tag{1}$$

где: $S$ — теплота сублимации (теплота атомизации металла),

$I$ — потенциал ионизации (энергия ионизации).

В таблицах 1 и 2 даются экспериментальные (согласно уравнению (1)) и вычисленные данные для энергий металлических кристаллических решеток, согласно уравнению:

$$E_n = E_\omega + B \log \frac{\alpha_\omega}{\alpha_n}, \tag{2}$$

---

[1] D. Guerdjikov, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **22**, 153 (1960).

[2] R. Sproull, Modern physics, 4th ed, John Wiley a. Sons Inc., New-York, 1959.

[3] T. Cottrell, The strengths of chemical bonds, 2nd ed., Butterworths scientific publications, London, 1958, pp. 153—154.

где: $E$ — энергия металлической кристаллической решетки;
$\alpha$ — поляризуемость иона;
$B$ — константа для данной группы аналогичных металлов. Аналогичные металлы относятся к одинаковой группе периодической системы;
$n$ — относится к данному металлу, обозначенному в таблице,
а $\omega$ — к металлу самой низкой стоимости энергии металлической кристаллической решетки в данной группе аналогичных металлов.

Из таблиц 1 и 2 видно, что вычисленные (согласно уравнению (2)) стоимости энергий металлических кристаллических решеток для алкальных и алкалоземных металлов совпадают очень хорошо с их экспериментальными стоимостями (вычисленными из уравнения (1)).

*Таблица 1*

| Элемент | $S$ | $I$ | $E$ | $\alpha \cdot 10^{24}$ см$^3$ | $\log \frac{\alpha_\omega}{\alpha_n}$ | $E$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | теплота сублимации[3] (ккал) | энергия ионизации[4] (ккал) | энергия металл. кристал. решеток (ккал) (эксперим.) | поляризуемость ионов[5] | | энергия металл. кристал. решеток (ккал) (вычисл.) |
| Li | 38 | 124.58 | 162.58 | 0.025 | 1.97 | 165.67 |
| Na | 26 | 118.58 | 144.58 | 0.17 | 1.14 | 141.60 |
| K | 21.5 | 100.12 | 121.62 | 0.80 | 0.47 | 122.17 |
| Cs | 18.8 | 89.74 | 108.54 | 2.35 | 0 | 108.54 |

$B$ средняя = 29

Примечание: $B$ средняя — среднеарифметическая величина, вычисленная с помощью 3 решения уравнения (2), замещая экспериментальные значения $E$ и $\alpha$.

*Таблица 2*

| Элемент | $S$ | $I$ | $E$ | $\alpha \cdot 10^{24}$ см$^3$ | $\log \frac{\alpha_\omega}{\alpha_n}$ | $E$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | теплота сублимации[3] (ккал) | энергия ионизации[4] (ккал) | энергия металлиз. кристал. решеток (ккал) (эксперим.) | поляризуемость ионов[5] | | энергия металл. кристал. решеток (ккал) (вычисл.) |
| Be | 77 | 634.89 | 711.89 | 0.007 | 2.15 | 715.14 |
| Mg | 35,9 | 522.30 | 558.20 | 0.10 | 1.0 | 559.54 |
| Ca | 46.0 | 415.49 | 461.49 | 0.54 | 0.27 | 460.77 |
| Sr | 39.2 | 385.04 | 424.24 | 1.0 | 0 | 424.24 |

$B$ средняя = 135.3

Примечание: $B$ средняя — среднеарифметическая величина, вычисленная с помощью 3 решения уравнения (2).

[4] LANDOLT-BÖRNSTEIN, Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, I. Bd. I. Teil, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1950.

[5] J. a. M. MAYER, *Phys. Rev.*, **43**, 605 (1933).

Revue Roumaine de Chimie, 9, 265—271 (1964)

# COMPLEX COMPOUNDS OF PALLADIUM(II) WITH PALUDRINE. I

P. SPACU, CONSTANȚA GHEORGHIU and ELENA CRISTUREAN

Department of Inorganic Chemistry of the Faculty of Chemistry,
Bucharest University, Splaiul Independenței 89

*Received December 17, 1963*

The present paper deals with results obtained from chemical and physical chemistry investigation on complex compounds of Pd(II) with paludrine. Compounds of the general type : $[Pd(paldH)X_2]$ and $[PdX_4]$ $[Pd(paldH)_2]$ were obtained. The absorption spectra in ultraviolet were determined for all the compunds and a maximum of absorption was obtained at 260 n m.

In previous works as those of P. Rây [1, 2, 3] and co-workers some data concerning the formation of Pd(II) complex compounds with substituted biguanides of the $[Pd(BH)_2]X_2$ type are indicated. These compounds of Pd(II) with biguanides are similar to those of Ni(II) both in composition and in properties; they have a square-plane structure and diamagnetism.

Setting forth our investigations on the formation and the constitution of compounds formed by paludrine, — a disubstituted biguanide of the type ($N^1$ — para-chlorofenil -$N^5$ — iso-propylbiguanide) — with bivalent metals, in this paper some data concerning the complex compounds which can be obtained with Pd(II) are presented.

In previous papers it was shown that paludrine acts like a bidentate ligand in the complex compounds of Ni(II) [4] as well as in those of Co(III). [5]

[1] S. N. Podar and P. Rây, *J. Indian Chem. Soc.*, **29**, 381 (1952).

[2] M. M. Rây, *J. Indian Chem. Soc.*, **36**, 860 (1959).

[3] N. R. Sengupta and P. Rây, *J. Indian Chem. Soc.*, **36**, 449 (1959).

[4] P. Spacu and I. Albescu, *Studii şi Cercetări Chim. Acad. R.P.R.*, **9**, 179 (1961).

[5] P. Spacu, C. Gheorghiu and I. Albescu, *Studii şi Cercetări Chim. Acad. R.P.R.*, **9**, 159, 171 (1961).

## EXPERIMENTAL DATA

### *Preparation of compounds [Pd(paldH)$X_2$]*

a) *Dichloro paludrine palladium (II)*. An aqueous solution of $K_2[PdCl_4]$ at pH = 5–7 is heated with an alcoholic solution of paludrine hydrochloride in a 1 : 1 ratio and cooled; a yellow compound is obtained. The compound is soluble in pyridine, ethylenediamine, sligthly soluble in methylic and ethylic alcohol, and less soluble in water and ammonia.

Analysis [Pd(paldH)$Cl_2$] (431.37) : *Calcd.* : Pd, 24.73 ; N, 16.24 ; Cl, 16.44%
*Found* : Pd, 24.82 ; N, 16.17 ; Cl, 16.34%

b) *Dibromo paludrine palladium (II)*. In an aqueous solution of 0.1 g $K_2[PdBr_4]$ acidulated with HBr until pH = 3 is reached, we introduce by heating 0.06 g paludrine hydrochloride. After cooling, the yellow-orange product is filtered and washed in cold water, then left to dry in the air.

Analysis [Pd(paldH)$Br_2$] (520.03) : *Calcd.* : Pd, 20.46 ; N, 13.47%
*Found* : Pd, 20.26 ; N, 13.50%

c) *Dithiocyano paludrine palladium (II)*. In an alcoholic solution of [Pd(paldH)$Cl_2$] we introduce at cool a concentrated alcoholic solution of KSCN. The solution is then treated with water in excess a yellow compound is formed which is filtered and washed with cold water. This compound is slightly soluble in alcohol.

Analysis [Pd(paldH) $(SCN)_2$] (476.4) : *Calcd.* : Pd, 22.33 ; N, 20.58%
*Found* : Pd, 22.48 ; N, 20.42%

d) *Dihydroxo paludrine palladium (II)*. $K_2[PdCl_4]$ is treated with an aqueous solution of paludrine hydrochloride in a 1 : 1 ratio. Then NaOH is introduced until pH = 9–10 is reached and slightly heated for several minutes. Immediately a yellow-orange compound is obtained; it is filtered after cooling, washed with cold water and alcohol. The compound obtained shows an alkaline behaviour in alcoholic medium.

Analysis [Pd(paldH) $(OH)_2$] (394.17) : *Calcd.* : Pd, 26.99 ; N, 17.77%
*Found* : Pd, 26.22, N, 17.72%

e) *Dinitro paludrine palladium (II)*. $K_2$ $[Pd(NO_2)_4]$ is treated with paludrine hydrochloride in a 1 : 1 ratio in water by heating; a white yellow compund is formed; difficultly soluble in water but soluble in alcohol, pyridine, ethylenediamine.

Analysis [Pd(paldH) $(NO_2)_2$] . $H_2O$ (470.73) : *Calcd* : Pd, 22.60 ; $N_{total}$, 20.83 ; $NO_2$, 19.55%
*Found* : Pd, 22.50 ; $N_{total}$, 20.88 ; $NO_2$, 19.42%

f) *Hydroxo nitro paludrine palladium(II)*. 1 g of $K_2[Pd(NO_2)_4]$ is solved in a small amount of water and a diluted alcoholic solution of paludrine hydrochloride with pH = 8 is added. Water is added and a yellow compound is formed. It is then filtered, washed with water and finally washed with alcohol. This compound has an alkaline behaviour in alcoholic medium.

Analysis [Pd(paldH) $OHNO_2$] (423.4) : *Calcd.* : Pd, 25.13 ; N, 19.85%
*Found* : Pd, 25.23 ; N, 19.74%

g) *Oxalato paludrine palladium(II)*. We used two methods in order to obtain this compound, either by treating [Pd(paldH) $(NO_2)_2$] with oxalic acid in a 1 : 1 ratio in alcoholic medium, or by the action of an alcoholic solution of paludrine hydrochloride on an aqueous solution of $K_2[Pd(C_2O_4)_2] \cdot 3H_2O$ at pH = 4. The solution is heated until it becomes muddy, the water is added and cooled. A yellow compound is formed, difficultly soluble in water and partially soluble in alcohol.

Analysis [Pd(paldH) $C_2O_4$] (448.22) : *Calcd.* : Pd, 23.74 ; N, 15.62%
*Found* : Pd, 23.27 ; N, 15.10%

The absorption spectra in ultraviolet were carried out on compounds of the [Pd(paldH)$X_2$] type and on paludrine in ethylic and methylic alcohol and can be found in figure 1.

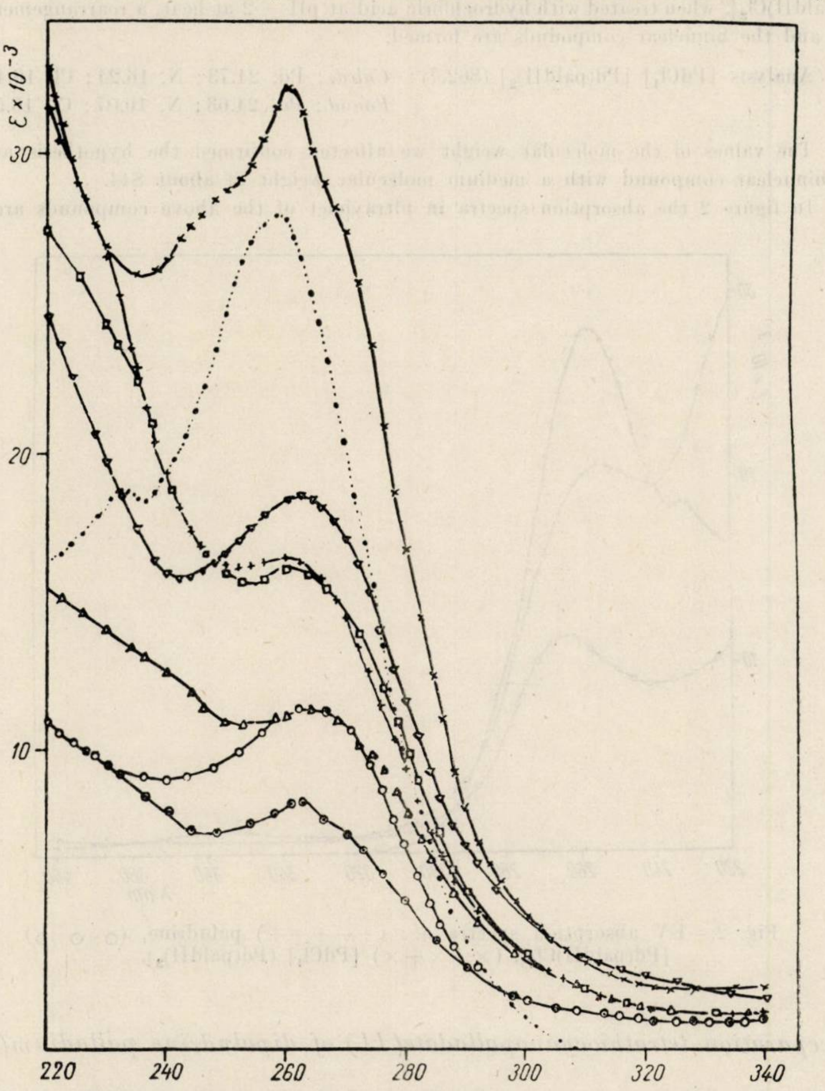


Fig. 1. — UV absorption spectra of : (● ● ●) paludrine, (○ – ○ – ○) [Pd(paldH)$Cl_2$], (∇ – ∇ – ∇) [Pd(paldH)$Br_2$], (× – × – ×) [Pd(paldH)$(SCN)_2$], (Δ – Δ – Δ) [Pd(paldH)$(OH)_2$], (+ – + – +) [Pd(paldH)$(NO_2)_2$], (□-□-□) [Pd(paldH)$NO_2OH$], (⊙-⊙-⊙) [Pd(paldH)$C_2O_4$].

## *Preparation tetrachloropalladate(II) of dipaludrine palladium(II)*

When $K_2[PdCl_4]$ is treated with paludrine hydrochloride in alcoholic medium, the reaction takes place at pH = 1–4 and at heat; a very stable yellow-orange compound is formed, difficulty soluble in water and partially soluble in alcohol. The yellow compound $[Pd(paldH)Cl_2]$, when treated with hydrochloric acid at pH = 2 at heat, a rearrangement takes place and the binuclear compounds are formed.

Analysis $[PdCl_4]$ $[Pd(paldH)_2]$ (862.7): *Calcd.*: Pd, 24.73; N, 16.24; Cl, 16.44%
*Found*: Pd, 24.63; N, 16.07; Cl, 16.52%

The values of the molecular weight we affected confirmed the hypothesis and lead to a binuclear compound with a medium molecular weight of about 844.

In figure 2 the absorption spectra in ultraviolet of the above compounds are given.

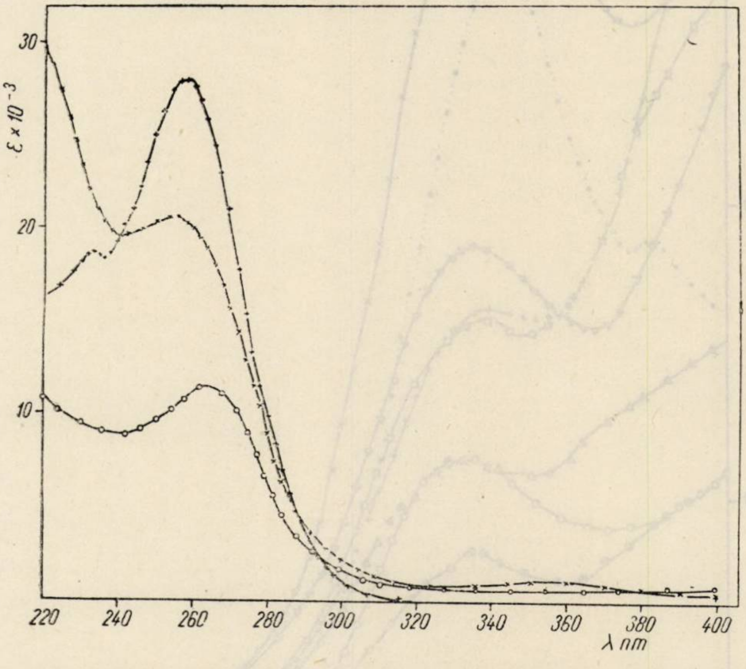


Fig. 2.—UV absorption spectra of: (+—+—+) paludrine, (o–o–o) $[Pd(paldH)Cl_2]$, (×—×—×) $[PdCl_4]$ $(Pd(paldH)_2]$.

## *Preparation tetrathiocyanopalladate(II) of dipaludrine palladium(II)*

By treating an aqueous solution of $K_2[Pd(SCN)_4]$ with a cold solution of paludrine hydrochloride at pH=4 a reddish compound is immediately formed; it is very difficultly soluble in water and soluble in alcohol. The same compound was obtained by starting from

[Pd(paldH)$Cl_2$] and KSCN in alcoholic medium at pH = 4 at heat. After filtering the potassium chloride the red compound is left to evaporate in the air. This red compound thus obtained is similar to that obtained by the first method.

Analysis [Pd$(SCN)_4$] [Pd$(paldH)_2$] (952.8) : *Calcd.* : Pd, 22.33 ; N, 20.58%
*Found* : Pd, 22.31 ; N, 20.39%

The Molecular weight was determined ; the medium value is 936 in comparison with 952.8 calculated. The absorption spectra in ultraviolet are given in figure 3.

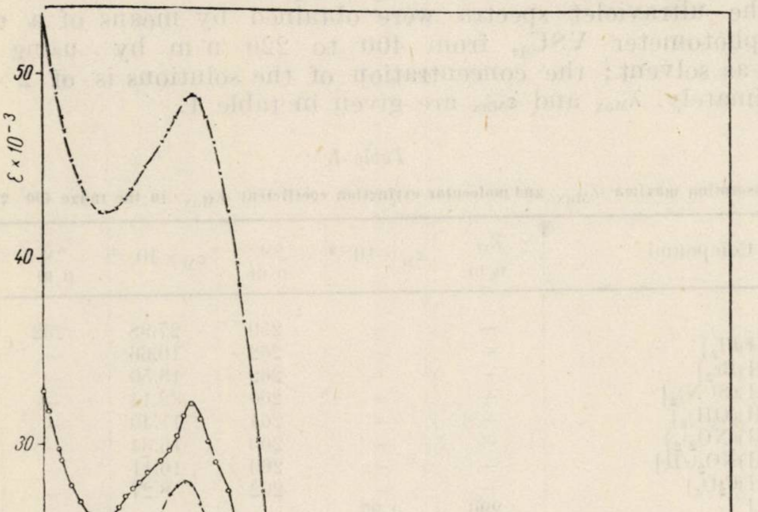


Fig. 3. — UV absorption spectra of : (+—+—+) paludrine, (● . . . ● . . . ●) $K_2$[Pd $(SCN)_4$], (o—o—o) [Pd (paldH) $(SCN)_2$], (× — × — ×) [Pd$(SCN)_4$] [Pd$(paldH)_2$].

## METHODS

Palladium was determined either by direct calcination and then weighed as a metal, or by disintegration of compounds with concentrated sulphuric acid and perhydrol and by dozing with dimethylglioxyme. The nitrogen analyses were carried out by the following methods : Dumas, Kyeldahl and Dewarda. The molecular weight were effected by the Rast method, using camphor.

The ultraviolet spectra were obtained by means of a universal spectrophotometer $VSU_1$, from 400 to 220 n m by using ethylic alcohol as solvent; the concentration of the solutions is of $2\times10^{-5}$ M approximately. $\lambda_{Max}$ and $\varepsilon_{Max}$ are given in table 1.

*Table 1*

**The absorption maxima ($\lambda_{Max}$) and molecular extinction coefficient ($\lambda_{Max}$) in the range 400–220 n m**

| Compound | $\lambda_M$ n m | $\varepsilon_M\times10^{-3}$ | $\lambda_M$ n m | $\varepsilon_M\times10^{-3}$ | $\lambda_M$ n m | $\varepsilon_M\times10^{-3}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| paludrine | — | — | 259 | 27.98 | 232 | 18,5 |
| $[Pd(paldH)Cl_2]$ | — | — | 262 | 10.66 | — | — |
| $[Pd(paldH)Br_2]$ | — | — | 262 | 18.50 | — | — |
| $[Pd(paldH)(SCN)_2]$ | — | — | 260 | 32.14 | — | — |
| $[Pd(paldH)(OH)_2]$ | — | — | 264 | 11.40 | — | — |
| $[Pd(paldH)(NO_2)_2]$ | — | — | 260 | 16.34 | — | — |
| $[Pd(paldH)NO_2OH]$ | — | — | 260 | 16.11 | — | — |
| $[Pd(paldH)C_2O_4]$ | — | — | 262 | 8.27 | — | — |
| $K_2[Pd\,Cl_4]$ | 296 | 1.37 | — | — | — | — |
| $[PdCl_4]\,[Pd(paldH)_2]$ | 350 | 0.84 | 257 | 20.56 | — | — |
| $K_2[Pd(SCN)_4]$ | 304 | 13.72 | — | — | — | — |
| $[Pd(SCN)_4]\,[Pd(paldH)_2]$ | 316 | 10.57 | 260 | 48.64 | — | — |

## DISCUSSION

The experimental data show that Pd(II) forms with paludrine ($N^1$-para-chlorophenyl-$N^5$-isopropyl-biguanide) a disubstituted biguanide, stable compounds of the $[Pd(paldH)X_2]$ and $[PdX_4]\,[Pd(paldH)_2]$ type contrary to other substituted biguanides whose compounds are of the $[Pd(BH)_2]X_2$ type.

The compounds of the $[Pd(paldH)X_2]$ type are monomers, light yellow and their absorption spectra indicate a maximum about the value of 260 n m. If the absorption spectra of these compounds are compared with those of the ligand, a general characteristic is the maintaining of the ligand maximum at 259 n m and its vanishing at 232 n m (fig. 1) Table 1.

The compounds of the $[Pd(paldH)\,X_2]$ type with a square-plane structure, present the *cis* configuration owing to the fact that paludrine is a bidentate ligand. The experimental data prove this fact for instance the possibility of substituting two ligands : $Cl^-$ and $NO_2^-$ with $C_2O_4^{2-}$, ethylenediamine, o-phenantroline, α-α′-dipyridyl, which can have only the *cis* configuration. The compounds of the $[Pd(paldH)X_2]$ type where $X = Cl^-$, $SCN^-$ yellow coloured; are transformed into Voquelin compounds at $pH = 2-3$ under the form of orange and respectively red crystals $[PdCl_4]\ [Pd(paldH)_2]$ and $[Pd(SCN)_4]\,[Pd(paldH)_2]$ without separation of paludrine. The reactions might be :

$$2[Pd(PaldH)X_2] + 2H^+ \longrightarrow [PdX_4]\ [Pd(paldH)_2].$$

Determinations of molecular weight confirmed these hypotheses, leading to double molecular weights. P. Rây and co-workers indicate the formation of similar complex thiocyanates of Pd(II) with biguanides, methyl and dimethylbiguanide in acid medium with separation of biguanide, but from compounds of the type $[Pd(BH)_2]\,(SCN)_2$.

$$2[Pd(BH)_2]\,(SCN)_2 + 2H^+ \longrightarrow [Pd(SCN)_4]\ [Pd(BH)_2] + 2BH_2^+.$$

The binuclear compounds with paludrine obtained by us, of the $[PdX_4]\ [Pd(paldH)_2]$ type have clearly different properties from those of the $[Pd(paldH)X_2]$ type concerning the colour, the solubility and the absorption spectra.

If the $\lambda_{Max}$ at 259 n m of the ligand is maintained in both cases, the maxima corresponding to the ion $[PdX_4]^{2-}$ undergo a bathochromic effect (Figs. 2,3 ; Table 1).

Revue Roumaine de Chimie, 9, 273—282 (1964)

# PAPIERCHROMATOGRAPHIE ANORGANISCHER SUBSTANZEN. $R_f$-WERTE ANORGANISCHER IONEN IN METHANOL-FLIESSMITTELN

TIBERIU NĂŞCUŢIU

Institut für Atomphysik, Bukarest

*Eingegangen am 1. März 1964*

Man bestimmte die $R_f$-Werte für 67 anorganische Ionen durch die aufsteigende Methode auf chromatographischem Whatman Nr. 1-Papier, mit Gemischen von Methanol mit HCl 1, 2, 4, 6, 8 und 10 N (1 : 1) und Methanol mit $HNO_3$ von derselben Konzentration im Verhältnis 2 : 1. Die erhaltenen $R_f$-Werte wurden in Tabellen angeordnet, sowohl nach der Ionen-Anordnung als auch nach den $R_f$-Werten.

In einer früheren Arbeit [1] wurde die Möglichkeit untersucht aus Isobutanol und HCl zusammengesetzten Fließmitteln die anorganischen Ionen zu trennen, wobei die Säurekonzentration von 1 bis 12 N variiert wurde. Es wurde beobachtet, daß die Veränderung der Säurekonzentration im Fließmittel die Ionenwanderung beträchtlich beeinflußt, so daß äußerst wertvolle Trennungsmöglichkeiten erhalten wurden.

In vorliegender Arbeit wurde die Veränderung der $R_f$ - Werte derselben Ionen in Methanol-Fließmitteln im Gemisch 1 : 1 mit HCl und 2 : 1 mit $HNO_3$ untersucht, wobei die Säurenkonzentration von 1 bis 10 N variiert wurde.

Zu papierchromatographischen Trennungen anorganischer Verbindungen wurden die Methanol-Fließmittel wenig beansprucht .[2] Diese Tatsache läßt sich durch die Neigung der anorganischen Ionen erklären, in solchen Lösungsmitteln rasch zu wandern und sich am oberen Teil des Chromatogramms anzusammeln. Werden Säuren steigender Konzentrationen in das Fließmittel hinzugefügt, sinkt die Wanderungsgeschwindigkeit einiger Ionen, so daß sich verschiedene $R_f$ - Werte ergeben und somit neue Trennungsmöglichkeiten.

---

[1] T. Năşcuţiu, *Studii şi Cercetări Chim. Acad. R.P.R.*, **9**, 719 (1961).

[2] T. Năşcuţiu, Cromatografia pe hîrtie a substanţelor anorganice. Ed. Acad. R.P.R., Bukarest, 1961.

*Tabelle 1*

**$R_f$-Werte der anorganischen Ionen in Methanol -HCl 1—10 N (1 : 1)**

| Aufgetropfte Substanzen | HCl | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1N | 2N | 4N | 6N | 8N | 10N |
| LiCl | 0,88±0,03 | 0,87±0,03 | 0,86±0,03 | 0,84±0,03 | 0,78±0,03 | 0,71±0,03 |
| NaCl | 0,65±0.03 | 0,62±0,03 | 0,56±0,03 | 0,53±0,03 | 0,47±0,03 | 0,32±0,03 |
| KCl | 0,56±0,04 | 0,53±0,03 | 0,44±0,03 | 0,40±0,02 | 0,33±0,03 | 0,28±0,03 |
| RbCl | 0,58±0,04 | 0,54±0,03 | 0,47±0,03 | 0,45±0,02 | 0,42±0,03 | 0,33±0,03 |
| CsCl | 0,56±0,04 | 0,55±0,03 | 0,52±0,02 | 0,50±0,03 | 0,47±0,03 | 0,40±0,03 |
| $CuCl_2$ | 0,76±0,06 | 0,75±0,05 | 0,74±0,05 | 0,75±0,04 | 0,78±0,04 | 0,76±0,04 |
| $AgNO_3$ | 0 | 0 | 0 PF | 0 PF | 0 PF | 0 PF |
| $H[AuCl_4]$ | 0,57 | 0,59 | 0,63 | 0,66 | 0,58 | 0,55 |
| $BeCl_2$ | 0,90±0,03 | 0,97±0,03 | 0,95±0,03 | 0,92±0,04 | 0,84±0,03 | 0,79±0,03 |
| $MgCl_2$ | 0,87±0,03 | 0,81±0,03 | 0,78±0,03 | 0,76±0,03 | 0,72±0,03 | 0,62±0,03 |
| $CaCl_2$ | 0,78±0,03 | 0,72±0,03 | 0,69±0,03 | 0,62±0,03 | 0,57±0,03 | 0,40±0,03 |
| $SrCl_2$ | 0,73±0,03 | 0,67±0,03 | 0,57±0,04 | 0,45±0,04 | 0,36±0,04 | 0,27±0,04 |
| $BaCl_2$ | 0,60±0,03 | 0,48±0,03 | 0,34±0,03 | 0,27±0,03 | 0,17±0,05 | 0,07 C |
| $ZnCl_2$ | 0,83±0,03 | 0,92±0,03 | 0,95±0,05 | 0,94±0,03 | 0,88±0,04 | 0,80±0,04 |
| $CdCl_2$ | 0,83±0,03 | 0,92±0,03 | 0,97±0,03 | 0,95±0,03 | 0,88±0,04 | 0,81±0,03 |
| $HgCl_2$ | 0,89±0,02 | 0,94±0,02 | 0,98±0,02 | 0,95±0,03 | 0,85±0,04 | 0,78±0,03 |
| $Hg_2(NO_3)_2$ | 0,89 C | 0,95 C | 0,97 C | 0,90 C | 0,85 C | 0,74 C |
| $Sc_2(SO_4)_3$ | 0,85±0,05 | 0,82±0,05 | 0,78±0,06 | 0,76±0,07 | 0,68±0,07 | 0,54±0,07 |
| $YCl_3$ | 0,84±0,05 | 0,80±0,05 | 0,72±0,04 | 0,65±0,04 | 0,54±0,04 | 0,44±0,04 |
| $LaCl_3$ | 0,83±0,03 | 0,77±0,03 | 0,65±0,03 | 0,61±0,03 | 0,51±0,03 | 0,41±0,03 |
| $CeCl_3$ | 0,80±0,03 | 0,77±0,03 | 0,67±0,03 | 0,59±0,03 | 0,50±0,03 | 0,37±0,03 |
| $Ce(NO_3)_4 \cdot 2NH_4NO_3$ | 0,80±0,03 | 0,78±0,03 | 0,65±0,03 | 0,57±0,03 | 0,49±0,03 | 0,36±0,03 |
| $NdCl_3$ | 0,82±0,03 | 0,76±0,03 | 0,67±0,03 | 0,55±0,03 | 0,47±0,03 | 0,36±0,03 |
| $SmCl_3$ | 0,81±0,03 | 0,78±0,03 | 0,68±0,03 | 0,59±0,03 | 0,50±0,03 | 0,40±0,03 |
| $GdCl_3$ | 0,83±0,03 | 0,79±0,03 | 0,71±0,03 | 0,62±0,03 | 0,53±0,03 | 0,41±0,03 |
| $Ho_2(SO_4)_3$ | 0,85±0,04 | 0,79±0,04 | 0,72±0,04 | 0,64±0,04 | 0,54±0,04 | 0,43±0,04 |
| $AlCl_3$ | 0,82±0,03 | 0,86±0,03 | 0,88±0,04 | 0,85±0,04 | 0,72±0,03 | 0,64±0,03 |
| $GaCl_3$ | 0,85±0,04 | 0,86±0,04 | 0,88±0,04 | 0,88±0,04 | 0,88±0,04 | 0,86±0,04 |
| $InCl_3$ | 0,77±0,66 | 0,82±0,05 | 0,81±0,05 | 0,80±0,05 | 0,77±0,04 | 0,73±0,04 |
| $TlNO_3$ | 0 PF | 0 PF | 0 PF | 0 PF | 0 PF | 0 PF |
| $TlCl_3$ | 0,89±0,03 | 0,90±0,04 | 0,93±0,04 | 0,94±0,03 | 0,87±0,03 | 0,80±0,03 |
| $TiCl_4$ | 0,89±0,08 | 0,87±0,10 | 0,80±0,09 | 0,80±0,09 | 0,68±0,08 | 0,59±0,08 |
| $ZrOCl_2$ | 0 PF | 0 PF | 0 PF | 0 PF | 0 PF | 0 PF |
| $HfOCl_2$ | 0 PF | 0 PF | 0 PF | 0 PF | 0 PF | 0 PF |
| $Th(NO_3)_4$ | 0,83±0,06 | 0,80±0,07 | 0,69±0,07 | 0,56±0,07 | 0,41±0,05 | 0,34±0,05 |
| $SnCl_2$ | 0,85±0,04 | 0,85±0,04 | 0,88±0,04 | 0,85±0,04 | 0,80±0,04 | 0,76±0,04 |
| $(NH_4)_2[SnCl_6]$ | 0,85±0,04 | 0,85±0,04 | 0,88±0,04 | 0,85±0,04 | 0,80±0,04 | 0,76±0,04 |
| $Pb (NO_3)_2$ | 0,46±0,03 | 0,48±0,03 | 0,52±0,03 | 0,61±0,04 | 0,53±0,05 | 0,50±0,04 |
| $NH_4VO_3$ | 0,67±0,05 | 0,73±0,05 | 0,76±0,05 | 0,79±0,05 | 0,73±0,05 | 0,59±0,05 |
| $H_3PO_4$ | 0,73±0,02 | 0,77±0,02 | 0,82±0,02 | 0,92±0,02 | 0,87±0,02 | 0,80±0,02 |
| $Na_2HAsO_4$ | 0,83±0,03 | 0,87±0,03 | 0,90±0,03 | 0,97±0,03 | 0,87±0,03 | 0,80±0,03 |
| $SbCl_3$ | 0,67±0,04 | 0,77±0,04 | 0,83±0,03 | 0,86±0,03 | 0,82±0,03 | 0,76±0,03 |
| $BiCl_3$ | 0,82±0,04 | 0,88±0,04 | 0,93±0,03 | 0,93±0,03 | 0,88±0,03 | 0,79±0,03 |
| $CrCl_3$ | 0,79±0,05 | 0,80±0,05 | 0,78±0,05 | 0,73±0,05 | 0,69±0,03 | 0,58±0,05 |
| $(NH_4)_2[Mo_6O_{24}]$ | 0,56±0,05 | 0,57±0,04 | 0,58±0,04 | 0,61±0,04 | 0,59±0,04 | 0,55±0,04 |
| $Na_2WO_4$ | 0 PF | 0 PF | 0 PF | 0 PF | 0 PF | 0 PF |
| $UO_2(NO_3)_2$ | 0,84±0,03 | 0,82±0,03 | 0,78±0,03 | 0,76±0,03 | 0,66±0,03 | 0,65±0,03 |
| $H_2SeO_3$ | 0,78±0,04 | 0,77±0,04 | 0,79±0,04 | 0,82±0,04 | 0,79±0,04 | 0,75±0,04 |

*Tabelle 1 (Fortsetzung)*

| Aufgetropfte Substanzen | HCl | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1N | 2N | 4N | 6N | 8N | 10N |
| $Na_2SeO_4$ | 0,90±0,03 | 0,91±0,03 | 0,97±0,03 | 0,93±0,03 | 0,91±0,03 | 0,84±0,03 |
| $Na_2TeO_3$ | 0,63±0,04 | 0,64±0,04 | 0,71±0,04 | 0,77±0,04 | 0,78±0,04 | 0,73±0,04 |
| $H_6TeO_6$ | 0,67±0,03 | 0,68±0,03 | 0,69±0,03 | 0,72±0,03 | 0,71±0,03 | 0,67±0,03 |
| $H_2[PoCl_6]$ | 0,72±0,03 | 0,76±0,03 | 0,77±0,04 | 0,78±0,05 | 0,68±0,04 | 0,57±0,04 |
| $MnCl_2$ | 0,71±0,04 | 0,75±0,04 | 0,77±0,03 | 0,82±0,03 | 0,74±0,03 | 0,57±0,03 |
| $HReO_4$ | 0,75±0,03 | 0,73±0,03 | 0,73±0,03 | 0,73±0,03 | 0,70±0,03 | 0,63±0,03 |
| $FeSO_4$ | 0,85±0,04 | 0,85±0,04 | 0,77±0,04 | 0,77±0,04 | 0,74±0,04 | 0,66±0,04 |
| $CoCl_2$ | 0,86±0,03 | 0,85±0,03 | 0,77±0,03 | 0,76±0,03 | 0,75±0,03 | 0,67±0,03 |
| $NiCl_2$ | 0,85±0,03 | 0,83±0,03 | 0,76±0,03 | 0,74±0,03 | 0,69±0,03 | 0,60±0,03 |
| $K_2[RuCl_6]$ | 0,86 C | 0,85 C | 0,77±0,06 | 0,75±0,06 | 0,74±0,05 | 0,67±0,05 |
| $(NH_4)_3[RhCl_6]$ | 0,62 C | 0,70 C | 0,70 C | 0,67 C | 0,63 C | 0,63 C |
| $PdCl_2$ | 0,84±0,04 | 0,87±0,05 | 0,87±0,05 | 0,87±0,08 | 0,83±0 07 | 0,71±0,06 |
| $K_2OsO_4$ | 0,75±0,06 | 0,77±0,07 | 0,79±0,07 | 0,74±0,06 | 0,67±0,06 | 0,63±0,06 |
| $K_2[IrCl_6]$ | 0 u.0,55 PF | 0 u.0,63 PF | 0 u.0,61 PF | 0 u.0,54 PF | 0 u.0,56 | 0 u.0,52 |
| $H_2[PtCl_4]$ | 0,85±0,06 | 0,88±0,07 | 0,86±0,06 | 0,80±0,07 | 0,76±0,05 | 0,78±0,05 |
| $H_2[PtCl_6]$ | 0,86±0,06 | 0,88±0,07 | 0,87±0,07 | 0,83±0,07 | 0,79±0,06 | 0,71±0,06 |

C = Schwanz PF = ausgedehnter Fleck

## EXPERIMENTELLER TEIL

Es wurde mit chromatographischem Whatman Nr. 1-Papier, in Bogen von 30×30 cm gearbeitet, die Startlinie befand sich 3 cm vom Rand entfernt und die Anfangsflecken wurden von 2 zu 2 cm aufgetragen.

Es wurde aufsteigend in einer chromatographischen Kammer Chropa Nr. 001-1-2 entwickelt, auf dessen Grund sich das Sättigungslösungsmittel und vier Petri-Schalen ($\varnothing$ = 12 cm) für das Fließmittel befanden.

Auf das Chromatogramm wurden je 0,5 bis 35 μg von jedem Element aufgetropft, das sich in Lösung als Chlorid bzw. Nitrat befindet und in HCl bzw. $HNO_3$ gelöst ist. Für die Ionen, die zur Hydrolyse neigen, wurden 4–10 N Säuren verwendet.

Nach dem Auftropfen wurden die Chromatogramme ca. 1 Stunde an der Luft getrocknet, zusammengerollt und in die chromatographische Kammer gegeben. Um reproduzierbare $R_f$-Werte zu erhalten wurde die Feuchtigkeit der Chromatogramme 20 Stunden lang mit der Luftfeuchtigkeit in der chromatographischen Kammer ausgeglichen und danach das Fließmittel (90 ml) hinzugefügt. Bei Raumtemperatur (24°±3°) legte das Fließmittel in 200 Minuten 23 cm zurück.

Nachdem die Chromatogramme getrocknet waren, wurden die Ionen lokalisiert. Zu diesem Zweck wurden entweder Farbreagenzien oder Radioaktivitätsmessungen benützt.[1]

Für jedes Lösungsmittel wurden 2–3 Chromatogramme ausgeführt, so daß die in den Tabellen angegebenen $R_f$-Werte die experimentellen Mittelwerte $R_f$ darstellen. Die individuellen Abweichungen von den Tabellenwerten $R_f$ betragen nicht mehr als ±0,02.

*Tabelle*

**Wanderung der anorganischen Ionen**

| $R_f$ | 1N | 2N | 4N |
|---|---|---|---|
| 1 | | | |
| | | Be | Cd, Hg$^{II}$, Se$^{VI}$ |
| | | Hg$^{II}$ | Be, Zn |
| | | Zn, Cd | Tl, Bi |
| 0,9 | 1./ | Tl$^{III}$, Se$^{VI}$, I | As, I |
| | Li, Mg, I | 4./ | Al, Ga, Sn, Pd, Pt$^{IV}$ |
| | 2./ | Al, Ga, Sn, Fe$^{II}$, Co | Li, Pt$^{II}$ |
| | 3./ } S.E | Sc, In, U, Ni | P, Sb |
| 0,8 | Cr | Mg, Y, Th, Cr | In, Ti, Se$^{IV}$, Fe$^{III}$, Os |
| | Ca, In, Se$^{IV}$ | P, Sb, Se$^{IV}$, Os } S.E | 5./ |
| | Cu, Re, Os | Cu, Po, Mn, Fe$^{III}$ | Cu, V, Ni |
| | Sr, Sc, P, Po, Fe$^{III}$ | Ca, V, Re | Y, Re |
| 0,7 | Mn | | Ca, Th, Te$^{IV}$, Te$^{VI}$ |
| | Sb, V, Te$^{VI}$ | Sr, Te$^{VI}$ | } S.E |
| | Na | Te$^{IV}$ | |
| | Te$^{IV}$ | Na | Au |
| 0,6 | Ba | Au | |
| | Rb, Au | Mo | Sr, Mo |
| | K, Cs, Mo | Rb, Cs, | Na |
| | | K | Cs, Pb |
| 0,5 | | | |
| | | Ba, Pb | Rb |
| | Pb | | K |
| 0,4 | | | Ba |
| 0,3 | | | |
| 0,2 | | | |
| 0,1 | | | |
| 0 | Ag | Ag ↑ | Ag ↑ |

1. Be, Hg$^{II}$, Tl$^{III}$, Ti, Se$^{VI}$
2. Sc, Y, Ga, Sn, U, Fe$^{II}$, Co, Ni, Pd, Pt$^{II}$, Pt$^{IV}$
3. Zn, Cd, Al, Th, Bi, As
4. Li, Ti, As, Bi, Pd, Pt$^{II}$, Pt$^{IV}$

2

**in Methanol — HCl 1–10 N (1: 1)**

| 6N | 8N | 10N | $R_f$ |
|---|---|---|---|
| | | | 1 |
| As | | | |
| Zn, Cd, $Hg^{II}$, $Tl^{III}$ | | | |
| Be, P, Bi, $Se^{VI}$ | | | |
| I | $Se^{VI}$ | | 0,9 |
| Ga, Pd | 7./ | | |
| Li, Al, Sn, Sb, $Fe^{III}$ | Be, $Hg^{II}$ | Ga, $Se^{VI}$ | |
| Mg, $Se^{IV}$, Mn, $Pt^{IV}$ | Sb, I, Pd | | |
| In, Ti, V, $Pt^{II}$ | Sn, $Se^{IV}$, $Pt^{IV}$ | 8./ | 0,8 |
| $Te^{IV}$, Po, $Fe^{II}$ | Li, Cu, In, $Te^{IV}$ | $Hg^{II}$ | |
| 6./ | Mn, $Fe^{II}$, Co, Ru, $Pt^{II}$ | Cu, Sn, Sb, $Se^{IV}$ ,I | |
| Cr, $Te^{VI}$, Re | Mg. Al, V, $Fe^{III}$ | In, $Te^{IV}$ | |
| Al | $Te^{VI}$, Re, Ni | Li, $Fe^{III}$, Pd, $Pt^{IV}$ | 0,7 |
| | Sc, Ti, Po, Os | $Te^{VI}$, Co, Ru, $Pt^{II}$ | |
| Y, Au | U | Al, U, $Fe^{II}$ | |
| Ca | Cr | Mg, Re, Os | |
| Pb, Mo | Mo | Ti, V, Ni | 0,6 |
| } S.E | Ca, Au | Cr, Po, Mn | |
| Th | Y | Au, Sc, Mo, $Fe^{III}$ | |
| Na | Pb } S.E | | |
| Cs | | Pb | 0,5 |
| | Na, Cs | | |
| Rb, Sr | | Y | |
| | Rb | | |
| K | Th | Cs, Ca } S.E | 0,4 |
| | Sr | Th | |
| | K | Na, Rb | |
| | | | 0,3 |
| Ba | | K, Sr | |
| | | | 0,2 |
| | Ba | | |
| | | | 0,1 |
| | | Ba | |
| Ag ↑ | Ag ↑ | Ag ↑ | 0 |

5. Mg. Sc, Cr, U, Po, Mn, $Fe^{II}$, Co, Ru
6. Cu, Mg, Sc, U, Co, Ni, Ru, Os
7. Zn, Cd, Ga, $Tl^{III}$, P, As, Bi
8. Be, Zn, Cd, Ga, $Tl^{III}$, P, As, Bi

S. E = Seltene Erden

*Tabelle 3*

**$R_f$-Werte der anorganischen Ionen in Methanol -$HNO_3$ 1—10 N (2:1)**

| Aufgetropfte Substanzen | $HNO_3$ | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1N | 2N | 4N | 6N | 8N | 10N |
| $LiNO_3$ | 0,75±0,02 | 0,76±0,02 | 0,79±0,02 | 0,82±0,02 | 0,80±0,02 | 0,74±0,02 |
| $NaCl$ | 0,57±0,02 | 0,55±0,02 | 0,50±0,02 | 0,48±0,02 | 0,44±0,02 | 0,41±0,02 |
| $KNO_3$ | 0,37±0,02 | 0,33±0,02 | 0,31±0,02 | 0,30±0,02 | 0,29±0,02 | 0,25±0,02 |
| $RbCl$ | 0,39±0,02 | 0,34±0,02 | 0,32±0,02 | 0,30±0,02 | 0,29±0,02 | 0,30±0,02 |
| $CsCl$ | 0,40±0,03 | 0,37±0,02 | 0,34±0,02 | 0,31±0,02 | 0,32±0,02 | 0,34±0,02 |
| $Cu\ (NO_3)_2$ | 0,75±0,02 | 0,76±0,02 | 0,76±0,03 | 0,76±0,03 | 0,73±0,03 | 0,70±0,03 |
| $AgNO_3$ | 0,35 und 0 | 0,33 und 0 | 0,30 und 0 | 0,29 und 0 | 0,26 und 0 | 0,24 und 0 |
| $H\ [AuCl_4]$ | 0,78 C | 0,80 C | 0,88 C | 0,87 C | 0,86 C | 0,86 C |
| $Be\ (NO_3)_2$ | 0,76±0,02 | 0,79±0,03 | 0,86±0,04 | 0,89±0,03 | 0,87±0,03 | 0,85±0,03 |
| $Mg\ (NO_3)_2$ | 0,74±0,03 | 0,73±0,03 | 0,74±0,02 | 0,78±0,03 | 0,73±0,03 | 0,70±0,03 |
| $Ca\ (NO_3)_2$ | 0,74±0,03 | 0,73±0,03 | 0,67±0,03 | 0,66±0,03 | 0,62±0,03 | 0,59±0,03 |
| $Sr\ (NO_3)_2$ | 0,61±0,03 | 0,56±0,03 | 0,51±0,03 | 0,48±0,03 | 0,44±0,03 | 0,41±0,04 |
| $Ba\ (NO_3)_2$ | 0,38±0,03 | 0,31±0,04 | 0,30±0,04 | 0,29±0,05 | 0,28±0,03 | 0,26±0,04 |
| $Zn\ (NO_3)_2$ | 0,73±0,04 | 0,74±0,04 | 0,76±0,03 | 0,75±0,03 | 0,74±0,03 | 0,69±0,03 |
| $Cd\ (NO_3)_2$ | 0,70±0,03 | 0,72±0,03 | 0,73±0,02 | 0,71±0,03 | 0,70±0,03 | 0,65±0,03 |
| $Hg_2(NO_3)_2$ | 0,63±0,04 | 0,66±0,04 | 0,69±0,04 | 0,72±0,04 | 0,75±0,04 | 0,70±0,05 |
| $Hg(NO_3)_2$ | 0,64±0,03 | 0,67±0,03 | 0,69±0,03 | 0,72±0,03 | 0,75±0,04 | 0,73±0,05 |
| $Sc_2\ (SO_4)_3$ | 0,79±0,04 | 0,78±0,04 | 0,76±0,04 | 0,75±0,04 | 0,73±0,04 | 0,70±0,04 |
| $Y\ (NO_3)_3$ | 0,76±0,04 | 0,74±0,04 | 0,69±0,04 | 0,68±0,04 | 0,67±0,04 | 0,66±0,04 |
| $La\ (NO_3)_3$ | 0,77±0,03 | 0,75±0,03 | 0,69±0,03 | 0,66±0,03 | 0,63±0,03 | 0,62±0,03 |
| $CeCl_3$ | 0,76±0,03 | 0,75±0,03 | 0,69±0,03 | 0,66±0,03 | 0,63±0,03 | 0,62±0,03 |
| $Ce\ (NO_3)_4 \cdot 2NH_4NO_3$ | 0,77±0,03 | 0,75±0,03 | 0,67±0,03 | 0,66±0,03 | 0,64±0,03 | 0,63±0,03 |
| $NdCl_3$ | 0,76±0,03 | 0,76±0,03 | 0,68±0,03 | 0,66±0,03 | 0,64±0,03 | 0,63±0,03 |
| $SmCl_3$ | 0,77±0,03 | 0,75±0,03 | 0,68±0,03 | 0,67±0,03 | 0,64±0,03 | 0,63±0,04 |
| $GdCl_3$ | 0,77±0,03 | 0,76±0,03 | 0,68±0,03 | 0,67±0,03 | 0,65±0,03 | 0,65±0,04 |
| $Ho_2(SO_4)_3$ | 0,77±0,03 | 0,76±0,03 | 0,68±0,04 | 0,67±0,04 | 0,65±0,04 | 0,65±0,04 |
| $YbCl_3$ | 0,77±0,04 | 0,76±0,04 | 0,68±0,04 | 0,67±0,04 | 0,65±0,04 | 0,65±0,04 |
| $AlCl_3$ | 0,79±0,04 | 0,80±0,05 | 0,81±0,04 | 0,85±0,02 | 0,83±0,02 | 0,72±0,03 |
| $Ga\ (NO_3)_3$ | 0,79±0,04 | 0,79±0,04 | 0,80±0,05 | 0,83±0,03 | 0,83±0,03 | 0,73±0,03 |
| $In\ (NO_3)_3$ | 0,76±0,04 | 0,77±0,04 | 0,84±0,04 | 0,83±0,04 | 0,83±0,03 | 0,67±0,03 |
| $TlNO_3$ | 0,34±0,03 | 0,32±0,03 | 0,31±0,03 | 0,30±0,03 | 0,30±0,03 | 0,30±0,03 |
| $TlCl_3$ | 0,78±0,03 | 0,82±0,03 | 0,87±0,03 | 0,92±0,03 | 0,95±0,02 | 0,96±0,02 |
| $TiCl_4$ | 0,75±0,06 | 0,76±0,05 | 0,77±0,06 | 0,78±0,06 | 0,75±0,06 | 0,73±0,06 |
| $Zr(NO_3)_4$ | 0 PF | 0 PF | 0 PF | 0 PF | 0 PF | 0 PF |
| $Hf\ (NO_3)_4$ | 0 PF | 0 PF | 0 PF | 0 PF | 0 PF | 0 PF |
| $Th(NO_3)_4$ | 0,68±0,04 | 0,70±0,04 | 0,72±0,03 | 0,74±0,03 | 0,76±0,03 | 0,76±0,02 |
| $SnCl_2$ | 0,74±0,05 | 0,79±0,03 | 0,84±0,03 | 0,90±0,04 | 0,88±0,04 | 0,86±0,05 |
| $(NH_4)_2[SnCl_6]$ | 0,75±0,05 | 0,80±0,04 | 0,85±0,03 | 0,92±0,04 | 0,90±0,04 | 0,88±0,04 |
| $Pb\ (NO_3)_2$ | 0,50±0,03 | 0,47±0,03 | 0,45±0,03 | 0,47±0,03 | 0,47±0,03 | 0,48±0,03 |
| $NH_4VO_3$ | 0,75±0,05 | 0,74±0,05 | 0,74±0,05 | 0,73±0,05 | 0,70±0,05 | 0,65±0,05 |
| $H_3PO_4$ | 0,75±0,03 | 0,75±0,03 | 0,79±0,03 | 0,83±0,03 | 0,90±0,03 | 0,92±0,03 |
| $Na_2HAsO_4$ | 0,76±0,03 | 0,78±0,03 | 0,84±0,03 | 0,85±0,03 | 0,86±0,03 | 0,90±0,03 |
| $SbCl_3$ | 0,39 C | 0,41 C | 0,42 C | 0,53 C | 0,59±0,05 | 0,53±0,04 |
| $Bi\ (NO_3)_3$ | 0,70±0,04 | 0,72±0,04 | 0,76±0,04 | 0,81±0,04 | 0,82±0,04 | 0,80±0,04 |
| $CrCl_3$ | 0,74±0,06 | 0,74±0,06 | 0,74±0,06 | 0,74±0,06 | 0,67±0,05 | 0,66±0,06 |
| $(NH_4)_6[Mo_7O_{24}]$ | 0,58±0,04 | 0,60±0,05 | 0,62±0,04 | 0,65±0,03 | 0,63±0,04 | 0,58±0,04 |
| $Na_2WO_4$ | 0 PF | 0 PF | 0 PF | 0 PF | 0 PF | 0 PF |
| $UO_2(NO_3)_2$ | 0,78±0,03 | 0,81±0,03 | 0,83±0,03 | 0,87±0,03 | 0,85±0,04 | 0,84±0,04 |
| $H_2SeO_3$ | 0,81±0,04 | 0,80±0,04 | 0,78±0,05 | 0,78±0,04 | 0,77±0,04 | 0,80±0,05 |

*Tabelle 3 (Fortsetzung)*

| Aufgetropfte Substanzen | $HNO_3$ | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1N | 2N | 4N | 6N | 8N | 10N |
| $Na_2SeO_4$ | 0,78±0,04 | 0,80±0,04 | 0,82±0,06 | 0,85±0,03 | 0,86±0,04 | 0,89±0,05 |
| $Na_2TeO_3$ | 0,56±0,03 | 0,52±0,03 | 0,51±0,04 | 0,50±0,04 | 0,48±0,04 | 0,45±0,05 |
| $H_6TeO_6$ | 0,52 C | 0,53 C | 0,54 C | 0,56 C | 0,55 C | 0,53 C |
| $H_2[PoCl_6]$ | 0,66±0,03 | 0,68±0,03 | 0,72±0,03 | 0,73±0,03 | 0,69±0,03 | 0,67±0,03 |
| $Mn(NO_3)_2$ | 0,76±0,04 | 0,76±0,03 | 0,78±0,05 | 0,76±0,04 | 0,73±0,03 | 0,69±0,03 |
| $HReO_4$ | 0,73±0,03 | 0,77±0,02 | 0,79±0,03 | 0,79±0,03 | 0,73±0,03 | 0,69±0,02 |
| $Co(NO_3)_2$ | 0,75±0,04 | 0,76±0,03 | 0,78±0,03 | 0,79±0,04 | 0,76±0,04 | 0,70±0,04 |
| $Ni(NO_3)_2$ | 0,76±0,03 | 0,77±0,03 | 0,78±0,03 | 0,77±0,04 | 0,74±0,04 | 0,69±0,04 |
| $(NH_4)_3[RhCl_6]$ | 0,62±0,05 | 0,61±0,05 | 0,55±0,06 | 0,54±0,06 | 0,54±0,06 | 0,53±0,06 |
| $PdCl_2$ | 0,76±0,04 | 0,81±0,03 | 0,83±0,04 | 0,89±0,04 | 0,86±0,04 | 0,85±0,06 |
| $H_2[PtCl_4]$ | 0,81±0,04 | 0,83±0,04 | 0,84±0,04 | 0,91±0,04 | 0,86±0,04 | 0,85±0,04 |
| $H_2[PtCl_6]$ | 0,82±0,04 | 0,83±0,04 | 0,85±0,03 | 0,91±0,04 | 0,87±0,04 | 0,86±0,04 |

C = Schwanz PF = ausgedehnter Fleck

## METHANOL-HCl 1—10 N (1 : 1)

Die $R_f$-Werte und die Ausmessungen der mit Fließmitteln auf Grund von Methanol und HCl 1—10 N (1 :1) erhaltenen Flecken sind in Tabelle 1 angegeben. Zur leichteren Abschätzung der Trennungsmöglichkeiten werden in Tabelle 2 die Lagen der anorganischen Ionen am Chromatogramm in der Reihenfolge der $R_f$-Werte angegeben.

Aus diesen Tabellen ist ersichtlich, daß die meisten Ionen mit $R_f < 0,8$ dazu neigen umso rascher zu wandern, je größer die Normalwerte der Säure sind; die übrigen Ionen besitzen ein Maximum der $R_f$-Werte zwischen 4 und 6 N HCl. Gute Trennungen erhält man für Li, Na und K, für Be, Mg, Ca, Sr und Ba. Letzteres läßt sich sehr gut von den meisten untersuchten Grundstoffen trennen.

Daß einige $R_f$-Werte für Au, Cu und platinische Metalle aus den Tabellen mit den in der Arbeit[3] veröffentlichten $R_f$-Werten nicht übereinstimmen, ist den verschiedenen Arbeitsbedingungen zuzuschreiben. In jener Arbeit wurden die $R_f$-Werte ohne vorangehendem Ausgleich der Feuchtigkeit von Papier und Luft in der chromatographischen Kammer bestimmt.

---

[3] V. G. Voicu, T. Năşcutiu, *Studii şi Cercetări Chim. Acad. R.P.R.*, **9**, 699 (1961).

*Tabelle*

**Wanderung der anorganischen Ionen**

| $R_f$ | 1N | 2N | 4N |
|---|---|---|---|
| 1 | | | |
| 0,9 | | | |
| | | | Te$^{III}$ |
| | | | 4./ |
| | Pt$^{IV}$ | Tl$^{III}$, Pt$^{II}$, Pt$^{IV}$ | Se$^{VI}$, U, Pd, |
| 0,8 | Sc, Al, Ga, Se$^{IV}$, Pt$^{II}$ | 2./ | Li, Al, Ga, P, Re |
| | Tl$^{III}$, Se$^{VI}$, V } S.E | Sc, In, As, Re, Ni | Ti, Se$^{IV}$, Mn, Co, Ni |
| | 1./ | 3./ | 5./ |
| | Zn, Re, Rh | Mg, Ca, Cd, Bi } S.E | Cd, Po, Th |
| | Cd, Bi | Th, Mn | Hg$^{I}$, Hg$^{II}$, Y } S.E. |
| 0,7 | | | |
| | Th | Hg$^{II}$, Po | Ca |
| | Hg$^{II}$, Po | Hg$^{I}$ | |
| | Hg$^{I}$, Rh | | Mo |
| 0,6 | Sr | Mo, Rh | |
| | Na, Mo | | |
| | Te$^{IV}$ | Na, Sr | Rh |
| | | Te$^{IV}$ | |
| 0,5 | Pb | | Na, Sr, Te$^{IV}$ |
| | | Pb | |
| | | | Pb |
| 0,4 | Rb, Cs | | |
| | K, Ba | Cs | |
| | Ag, Tl$^{I}$ | Rb | Cs |
| | | K, Ag, Tl$^{I}$ | Rb |
| | | Ba | K, Ag, Ba, Tl$^{I}$ |
| 0,3 | | | |
| 0,2 | | | |
| 0,1 | | | |

1. Li, Cu, Be, Mg, Ca, Y, In, Sn$^{II}$, Sn$^{IV}$, P, As, V, Cr, Mn, Co, Ni, Pd
2. Be, Al, Ga, Sn$^{II}$, Sn$^{IV}$, Se$^{IV}$, Se$^{VI}$, U, Pd
3. Li, Cu, Zn, Y, Ti, P, V, Cr, Mn, Co
4. Be, In, Sn$^{II}$, As, Pt$^{II}$, Pt$^{IV}$
5. Cu, Mg, Zn, Sc, Bi, V, Cr
6. Be, Sn$^{II}$, Sn$^{IV}$, Pd, Pt$^{II}$, Pt$^{IV}$

4

**in Methanol – HNO$_3$ 1—10 N (2 :1)**

| 6N | 8N | 10N | |
|---|---|---|---|
| | | | 1 |
| | Tl$^{III}$ | Tl$^{III}$ | |
| Tl$^{III}$, Sn$^{IV}$ | | P | |
| 6./ | Sn$^{IV}$, P | As, Se$^{VI}$ | 0,9 |
| U | Be, Sn$^{II}$, Pt$^{IV}$ | Sn$^{IV}$ | |
| Al, As, Se$^{VI}$ | As, U, Se$^{VI}$, Pd, Pt$^{II}$ | 10./ | |
| Li, Ga, In, P | Al, Ga, In, Bi | | |
| Bi, Re, Co | Li | Bi, Se$^{IV}$ | 0,8 |
| Mg, Mn, Ti, Se$^{IV}$, Ni | Se$^{IV}$ | | |
| 7./ | 9./ | Li, Th | |
| Hg$^{I}$, Hg$^{II}$, V, Po | Cu, Mg, Sc, Mn, Re | 11./ | |
| Cd | Cd, V, Po | 12./ | 0,7 |
| Ca, Y<br>Mo } S.E | Y, Cr<br>Ca. Mo } S.E | In, Po | |
| | | Cd, Y, V<br>Ca } S.E | 0,6 |
| | | Mo | |
| Rh | Rh | | |
| | | Rh | |
| Te$^{IV}$ | | | 0,5 |
| Na, Sr, Pb | Te$^{IV}$, Pb | Pb | |
| | Na, Sr | Te$^{IV}$ | |
| | | Na, Sr | 0,4 |
| | | Cs | |
| | Cs | | |
| 8./ | K, Rb, Tl$^{I}$ | Rb, Tl$^{I}$ | 0,3 |
| | Ba | | |
| | Ag | K, Al, Ba | |
| | | | 0,2 |
| | | | 0,1 |

7. Cu, Zn, Sc, Th, Cr, Mn
8. K, Rb, Cr, Ag, Ba, Tl$^{I}$
9. Zn, Hg$^{I}$, Hg$^{II}$, Ti, Th, Co, Ni
10. Be, Sn$^{II}$, U, Pd, Pt$^{II}$, Pt$^{IV}$
11. Zn, Hg$^{II}$, Al, Ga, Ti
12. Cu, Mg, Zn, Hg$^{I}$, Sc, Mn, Re, Co, Ni

S. E = Seltene Erden

### METHANOL-$HNO_3$ 1–10 N (2 :1)

Das Austauschen der Salzsäure durch Salpetersäure bewirkt keine wesentlichen Veränderungen in der Wanderungsfolge der Ionen. Die erhaltenen $R_f$ -Werte und die Ausmessungen der Flecke sind in Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 4 zeigt die Wanderungsordnung der untersuchten Ionen am Chromatogramm.

Revue Roumaine de Chimie, 9, 283—287 (1964)

# THE ANALYSIS OF INORGANIC SUBSTANCES BY RADIOACTIVATION ON CHROMATOGRAPHIC PAPER.
## II. THORIUM AND RARE EARTHS

TIBERIU NĂȘCUȚIU

Institute for Atomic Physics, Bucharest

*Received February 20, 1964*

The possibility of quantitative determination of thorium and of rare earths directly by a method of radioactivation on paper, after a previous chromatographic separation, was studied. For sub-microgram amounts the analysis errors do not surpass ± 12%.

In a previous work [1] the possibility of quantitative determination of the inorganic substances by the method of radioactivation on chromatographic paper, after a previous separation, was tried. The sensitivity of the method for 30 min. and 10 hours thermal neutrons irradiations once calculated, the resistance and the activation degree for various sorts of filter paper were studied. Also, the method was tested for Re, U, Na, Te and La; and the element Re separated from a mixture of Mo and W was quantitatively determined, as well as Te from a mixture of $SeO_2$ and $TeO_2$.

In the present paper a further use is made of the method for the determination of thorium and some rare earths. The individual behaviour of the elements Th, Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er, Yb and Lu was studied, and binary and ternary mixtures of these elements were determined quantitatively.

The sensitivity of the method for the determination of these elements in the cases of 30 min. and of 10 hours irradiation under a flux of $5.10^{11}$ thermal neutrons/$cm^2$ sec. is shown in Table 1. The threshold of determinable minimum activity was of about 50 imp/sec.

---

[1] T. Năşcuţiu, *Studii şi Cercetări Chim. Acad. R.P.R.*, 2, 275 (1962).

*Table 1*

**The sensitivity of the radioactivation analysis method for Th, U and rare earths. The neutrons flux was 5.10$^{11}$ n/cm$^2$. sec.**

| 30 min. irradiation | 10 hours irradiation |
|---|---|
| $^{164}\mathrm{Dy} = 3.3.10^{-10}$ g | $^{161}\mathrm{Dy} = 4.8.10^{-11}$ g |
| $^{151}\mathrm{Eu} = 1.0.10^{-9}$ g | $^{151}\mathrm{Eu} = 7.0.10^{-11}$ g |
| $^{232}\mathrm{Th} = 8.9.10^{-9}$ g | $^{175}\mathrm{Lu} = 1.0.10^{-9}$ g |
| $^{175}\mathrm{Lu} = 9.4.10^{-9}$ g | $^{176}\mathrm{Yb} = 4.3.10^{-9}$ g |
| $^{176}\mathrm{Yb} = 2.4.10^{-8}$ g | $^{152}\mathrm{Sm} = 5.1.10^{-9}$ g |
| $^{238}\mathrm{U} = 2.5.10^{-8}$ g | $^{232}\mathrm{Th} = 5.3.10^{-9}$ g |
| $^{154}\mathrm{Sm} = 3.6.10^{-8}$ g | $^{141}\mathrm{Pr} = 7.8.10^{-9}$ g |
| $^{152}\mathrm{Sm} = 9.7.10^{-8}$ g | $^{238}\mathrm{U} = 1.5.10^{-8}$ g |
| $^{141}\mathrm{Pr} = 1.3.10^{-7}$ g | $^{139}\mathrm{La} = 1.8.10^{-8}$ g |
| $^{158}\mathrm{Gd} = 1.4.10^{-7}$ g | $^{165}\mathrm{Ho} = 1.8.10^{-8}$ g |
| $^{160}\mathrm{Gd} = 1.5.10^{-7}$ g | $^{154}\mathrm{Sm} = 2.1.10^{-8}$ g |
| $^{139}\mathrm{La} = 3.4.10^{-7}$ g | $^{174}\mathrm{Yb} = 2.3.10^{-8}$ g |
| $^{165}\mathrm{Ho} = 6.7.10^{-7}$ g | $^{159}\mathrm{Tb} = 3.1.10^{-8}$ g |
| $^{174}\mathrm{Yb} = 4.5.10^{-7}$ g | $^{176}\mathrm{Lu} = 7.0.10^{-8}$ g |
| $^{148}\mathrm{Nd} = 6.7.10^{-7}$ g | $^{159}\mathrm{Gd} = 8.2.10^{-8}$ g |
| $^{176}\mathrm{Lu} = 1.4.10^{-6}$ g | $^{169}\mathrm{Tu} = 9.8.10^{-8}$ g |
| $^{85}\mathrm{Y} = 2.1.10^{-6}$ g | $^{89}\mathrm{Y} = 1.1.10^{-7}$ g |
| $^{169}\mathrm{Tu} = 2.2.10^{-6}$ g | $^{148}\mathrm{Nd} = 1.2.10^{-7}$ g |
| $^{168}\mathrm{Yb} = 4.5.10^{-6}$ g | $^{160}\mathrm{Gd} = 1.5.10^{-7}$ g |
| $^{159}\mathrm{Tb} = 6.0.10^{-6}$ g | $^{158}\mathrm{Yb} = 2.0.10^{-7}$ g |
| $^{142}\mathrm{Ce} = 2.0.10^{-5}$ g | $^{142}\mathrm{Ce} = 1.2.10^{-6}$ g |
| $^{168}\mathrm{Er} = 3.4.10^{-5}$ g | $^{168}\mathrm{Er} = 1.7.10^{-6}$ g |
| $^{146}\mathrm{Nd} = 6.1.10^{-5}$ g | $^{146}\mathrm{Nd} = 3.2.10^{-6}$ g |
| $^{140}\mathrm{Ce} = 1.7.10^{-4}$ g | $^{140}\mathrm{Ce} = 8.5.10^{-6}$ g |

## THE EXPERIMENTAL PART

For the present work the following samples were used :

| | |
|---|---|
| Th $(NO_3)_4$ (Merck) | La $(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (Riedel) |
| $UO_2(NO_3)_2$ (Chemapol) | $La_2O_3$ (99.99%) (Fluka) |
| Y $(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (Merck) | $Sm_2O_3$ (99.95%) (Fluka) |

Johnson-Matthey spectral samples :

$Pr_6O_{11}$, $Eu_2O_3$, $Gd_2O_3$, $Tb_4O_7$, $Dy_2O_3$, $Er_2O_3$, $Yb_2O_3$, $Lu_2O_3$.
$HNO_3$ (Merck), $NH_4NO_3$ (Merck).

Solvents for chromatographic development (Merck) : Ethyl alcohol, butyl alcohol, isobutyl alcohol, acetone, ethyl ether.

Experiments were carried out on Whatman 1 paper. The separated elements, as nitrates samples, were in a solution of $HNO_2$ 2N. In the case of Th and U separation, 10 l. jars were used, as chromatographic chambers, the development being completed in an ascending direction. For the rare earths determination the classical descending methods were used.

Before being developed, the chromatograms were balanced with the atmosphere of the chromatographic chambers. In the case of non-radioactive sample determination, for every spot an amount of 0.5—5 μg were applied with a pipette. The localization and identification of the separated samples were carried out by spraying the chromatograms with corresponding reagents.[2]

---

[2] T. NĂŞCUŢIU, Cromatografia pe hîrtie a substanţelor anorganice. Ed. Academiei R.P.R., 1961.

After development, the chromatograms were dried, the separated spots cut off, vertically fixed in a thin-walled polyethylene tube, and irradiated in the nuclear reactor. After irradiation, the cut off bands were studied by radioactive measurements. For β-radioactivity, an automatic registration set-up was used, and for γ-radiations, NaI (Tl) crystal, mounted on a photomultiplier, was used.

At the beginning, the quantitative individual behaviour of every element was studied. To this end, on the chromatogram the known amounts of elements as nitrates were added with a pipette and simultaneously developed, after which operation the chromatograms were dried and irradiated in the nuclear reactor.

## THE DETERMINATION OF Th AND U

The separation of these elements by a chromatographic method on paper can be achieved by various developants. [2] For the present paper the possibility of separation with mixtures of ethyl alcohol and $NHO_3$, 2,4, and 6N (2 : 1) was studied. [3]

The values of $R_f$ and the dimensions of the spots for the two elements are the following :

| | Th | U |
|---|---|---|
| Ethyl alcohol $-HNO_3$ 2N | $0.52 \pm 0.03$ | $0.75 \pm 0.03$ |
| Ethyl alcohol $-HNO_3$ 4N | $0.48 \pm 0.03$ | $0.76 \pm 0.03$ |
| Ethyl alcohol $-HNO_3$ 6N | $0.47 \pm 0.04$ | $0.74 \pm 0.03$ |

The most suitable separations are obtained with $HNO_3$ 4N.

The amounts given in Table 2 were separated and determined by the above method.

*Table 2*

**Determination of Th and U**

| Taken | | Found | | The difference | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Th | U | Th | U | Th | | U | |
| μg | μg | μg | μg | μg | % | μg | % |
| 0.564 | 0.804 | 0.540 | 0.814 | —0.024 | —4.25 | +0.010 | +1.24 |
| 0.564 | 0.804 | 0.581 | 0.795 | +0.017 | +3.01 | —0.009 | —1.12 |
| 0.282 | 0.402 | 0.263 | 0.426 | —0.019 | —6.74 | +0.024 | +5.97 |
| 0.282 | 0.201 | 0.291 | 0.181 | +0.009 | +3.19 | —0.020 | —9.95 |
| 0.282 | 0.201 | 0.276 | 0.185 | —0.006 | —2.13 | —0.016 | —9.96 |

---

[3] T. NĂȘCUTIU, Cromatografia pe hîrtie a substanțelor anorganice. Valorile $R_f$ ale ionilor anorganici în developanți pe bază de etanol (unpublished).

## THE SEPARATION AND DETERMINATION OF Th AND RARE EARTHS

The separation and determination of the following mixtures were studied :

Th – La, Th – Y, Th – Yb.

For the separation of these elements the method of Poluektov, Lauer and Yagnyatinskaya described in [4] was used with a developant formed by a mixture of acetone-isobutyl alcohol-ether (2 : 1 : 1), acidulated with $HNO_3$ up to 0.3 N; the chromatograms were previously soaked with a solution of 20% $NH_4NO_3$.

The amounts of determined substances and those obtained are shown in Tables 3, 4 and 5.

## THE SEPARATION AND DETERMINATION OF LANTHANIDES

For the separation of lanthanides the method of Poluektov and his collab. was used. [4] The irradiations were made in a flux of 4.5 $10^{11}$ thermal neutrons/cm$^2$ sec. during approximately 10 hours, and the radioactive measurements 15 hours afterwards.

The separated mixtures, the determined amounts and the results are shown in Table 6.

*Table 3*

**Determination of Th and of La**

| Taken | | Found | | The difference | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Th | La | Th | La | Th | | La | |
| μg | μg | μg | μg | μg | % | μg | % |
| 0.282 | 0.593 | 0.265 | 0.602 | —0.017 | —6.03 | +0.09 | +1.52 |
| 0.282 | 0.593 | 0.291 | 0.594 | —0.009 | +3.19 | +0.01 | +0.17 |
| 0.282 | 1.186 | — | 1.193 | — | — | +0.07 | +0.59 |
| 0.282 | 1.186 | 0.294 | 1.174 | —0.12 | —4.25 | —0.12 | —1.03 |

*Table 4*

**Determination of Th and of Y**

| Taken | | Found | | The difference | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Th | Y | Th | Y | Th | | Y | |
| μg | μg | μg | μg | μg | % | μg | % |
| 0.282 | 4.36 | 0.275 | 4.26 | —0.007 | —2.48 | —0.10 | —2.29 |
| 0.282 | 2.18 | — | 2.34 | — | — | +0.16 | +7.34 |
| 2.82 | 4.36 | — | 4.30 | — | — | —0.06 | —1.24 |
| 2.82 | 8.72 | 2.98 | 8.96 | +0.16 | +5.67 | +0.24 | +2.75 |

---

[4] N. S. Poluektov, R. S. Lauer, G. I. Yagnyatinskaya, Primenenie raspredelitelnoi cromatografii na bumage dlia priblizhennogo opredelenia sostava redcozemelnykh elementov, Redcozemelnyie elementy, Academia Nauk SSSR. 199, 1959.

*Table 5*

**Determination of Th and of Yb**

| Taken | | Found | | Difference | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Th | Yb | Th | Yb | Th | | Yb | |
| µg | µg | µg | µg | µg | % | µg | % |
| 0.282 | 0.640 | 0.263 | 0.631 | —0.019 | —6.74 | —0.009 | —1.41 |
| 0.282 | 0.320 | 0.294 | 0.327 | +0.012 | +4.26 | +0.007 | +2.19 |
| 0.282 | 0.160 | 0.296 | 0.152 | +0.014 | +4.96 | —0.008 | —5.00 |

*Table 6*

**Determination of some binary and ternary lanthanide mixtures**

| The separated mixture | Taken µg | | | Found µg | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| La-Pr | 0.593 | | 0.326 | 0.572 | | 0.362 |
| La-Pr | 1.186 | | 0.326 | 1.154 | | 0.301 |
| La-Nd | 0.593 | | 6.390 | 0.581 | | 6.372 |
| La-Nd | 1.186 | | 6.390 | 1.172 | | 6.405 |
| La-Nd | 0.593 | | 6.390 | 0.599 | | 6.368 |
| La-Sm | 0.593 | | 0.060 | 0.609 | | 0.056 |
| La-Sm | 0.593 | | 0.060 | 0.630 | | 0.063 |
| La-Sm | 1.186 | | 0.120 | 1.173 | | 0.114 |
| Pr-Sm | 0.326 | | 0.060 | 0.354 | | 0.067 |
| Pr-Gd | 0.652 | | 0.421 | 0.615 | | 0.442 |
| Pr-Yb | 0.326 | | 0.215 | 0.349 | | 0.208 |
| Nd-Dy | 6.390 | | 0.421 | 6.352 | | 0.441 |
| Nd-Yb | 6.390 | | 0.215 | 6.372 | | 0.216 |
| Dy-Yb | 0.421 | | 0.430 | 0.451 | | 0.409 |
| La-Pr-Dy | 0.593 | 0.326 | 0.421 | 0.568 | 0.319 | 0.438 |
| La-Nd-Yb | 1.186 | 6.390 | 0.215 | 1.197 | 6.380 | 0.210 |
| La-Pr-Sm | 0.593 | 0.652 | 0.060 | 0.608 | 0.669 | 0.054 |
| La-Sm-Yb | 0.593 | 0.030 | 0.215 | 0.578 | 0.031 | 0.222 |

## CONCLUSIONS

The method of determination of Th, U and rare earths by irradiation in the nuclear reactor, after a previous separation on chromatographic paper, can be applied for the determination of amounts of the order of $10^{-7} - 10^{-5}$ g, with errors less than $\pm 12\%$.

The studied method is dependent on the full separation possibilities of the pipetted elements. A detailed study meant to find out some new developants which would allow a more convenient separation of the neighbouring lanthanides, is desirable.

The obtained results are seriously influenced by the inhomogeneity of the chromatographic paper. To this end, a more detailed study of the chromatographic paper activation in the nuclear reactor, is required.

Revue Roumaine de Chimie, 9, 283—287 (1964)

Revue, Roumaine de Chimie, 9, 289—298 (1964)

# ION EXCHANGE EQUILIBRIA IN THE PRESENCE OF ORGANIC SOLVENTS. II.

## THE VARIATION OF THE DISTRIBUTION COEFFICIENT OF SCANDIUM

CARMEN GRIGORESCU-SABĂU and ŞTEFANIA SPIRIDON

Institute for Atomic Physics, Bucharest

*Received January 15, 1964*

A systematic study of the distribution of $Sc^{3+}$ ions, of several concentrations, between the resin $KU_2(H^+)$ and solutions containing different mineral acids [HCl, $H_2SO_4$, $HNO_3$] organic solvents (MeOH, EtOH, iPrOH, $Me_2CO$, MeCOEt) and water was carried out. It was observed that the organic solvents do not influence the character of the reaction between cations and resin, but the acid does.

In a previous paper[1] a systematic study was made of the influence of the addition of organic solvents on the distribution coefficients of praseodymium between a resin and solutions containing organic solvents and mineral acids. A IIIrd grade equation was established between the quantity of adsorbed ions and the initial acid concentration.

The present paper is meant to check the applicability of this relation for another trivalent element : scandium.

The separation of scandium from yttrium and rare earths by chromatographic methods was studied by many research workers, among whom we mention only P. Radhakrishna[2] who investigated the possibilities made on Amberlite IR—100 $(H^+)$, from nitrate solutions. More recently A. P. Samodelov[3] studied the optimal conditions of absorbtion of scandium from nitric, sulphuric, hydrochloric and perchloric solutions on several resins, in the presence of certain salts as : NaCl, $Na_2SO_4$, $NaNO_3$.

---

[1] C. Grigorescu-Sabău, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **24**, 195 (1961).

[2] P. Radhakrishna, *Anal. Chim. Acta*, **8**, 140 (1953).

[3] A. P. Samodelov, *Izv. sibirscogo otd. akad. nauk SSSR*, **5**, 66 (1961).

In the present investigation we used various concentrations of scandium ($10^{-3}, 10^{-4}, 10^{-5}$ equiv/ml) and various mineral acids (HCl, $H_2SO_4$, $HNO_3$) and various organic solvents ($CH_3OH$, $C_2H_5OH$, $CH_3CHOHCH_3$, $CH_3COCH_3$, $CH_3COC_2H_5$) in order to determine the influence of the medium on the distribution coefficient of scandium ions between the resin and the solution.

## EXPERIMENTAL

In our experiments we employed $Sc_2(SO_4)_3$ labelled with $^{46}_{21}Sc$ ($t_{1/2}=85$ *d*). The concentrations of scandium were: $1.58\cdot10^{-3}$, $3.17\cdot10^{-4}$, $3.16\cdot10^{-5}$ equiv/ml Sc; the solutions were kept in contact with the Russian resin $KU_2$, particle size 0.40—0.25 mm, for 24 hrs among which approx. 8 h. they were shaken at approx. 20°.

The used reagents were: HCl (BDH), $H_2SO_4$ (Merck), $HNO_3$ (Merck), $CH_3OH$ (Analar), $C_2H_5OH$ (Merck), $C_3H_7OH$ (Lodz), $CH_3COCH_3$ (CIF double distilled), $CH_3COC_2H_5$ (Lodz).

The solutions used were ternary mixtures of water, hydrochloric acid (0.5—3.0 N) and the organic solvent (0—80%).

In order to determine the distribution coefficients radioactivity measurements of the solution were carried out before and after its passing on the resin.

The distribution coefficients were calculated from the experimental data by the equation

$$K_d = \frac{A_i - A_f}{A_f} \cdot \frac{V}{m} \tag{1}$$

where $A_i$ = initial specific activity of the solution, $A_f$ = final specific activity, $V$ = the volume of the solution (4 ml), $m$ = mass of resin (0.02 g = 0.1 mequiv). Experimental data are plotted in figures 1—4.

## RESULTS

Figures 1 *A* and *B* show log $K_d$ versus solvent concentration, for HCl. They show that for small concentrations of the acid (0.5 M) the curves of different scandium concentrations intersect themselves at about 40% solvent for the concentration of Sc of $10^{-3}, 10^{-4}$ equiv/ml. In the case of greater acid concentration (2.5; 3.0 N) there are no regularities. Consequently it is possible to conclude that for HCl at mean concentration, the absorption — desorption process on the resin develops simply and normally, while in the case of the other concentrations, complexation phenomena interfere which complicate the process. It is interesting to mention that in hydrochloric acid solutions with 0% organic solvent, our results were the same as those of A. P. Samodelov. [3]

Figure 2 shows again the variation of log $K_d$ with the solvent concentration, but for the various acids used: HCl, $HNO_3$, $H_2SO_4$, for scandium concentration of $3.16.10^{-5}$ Sc mequiv/ml. It can be seen that the values of distribution coefficient in the case of $HNO_3$ varies less than in the case of HCl. $H_2SO_4$ limits even much more the domain of

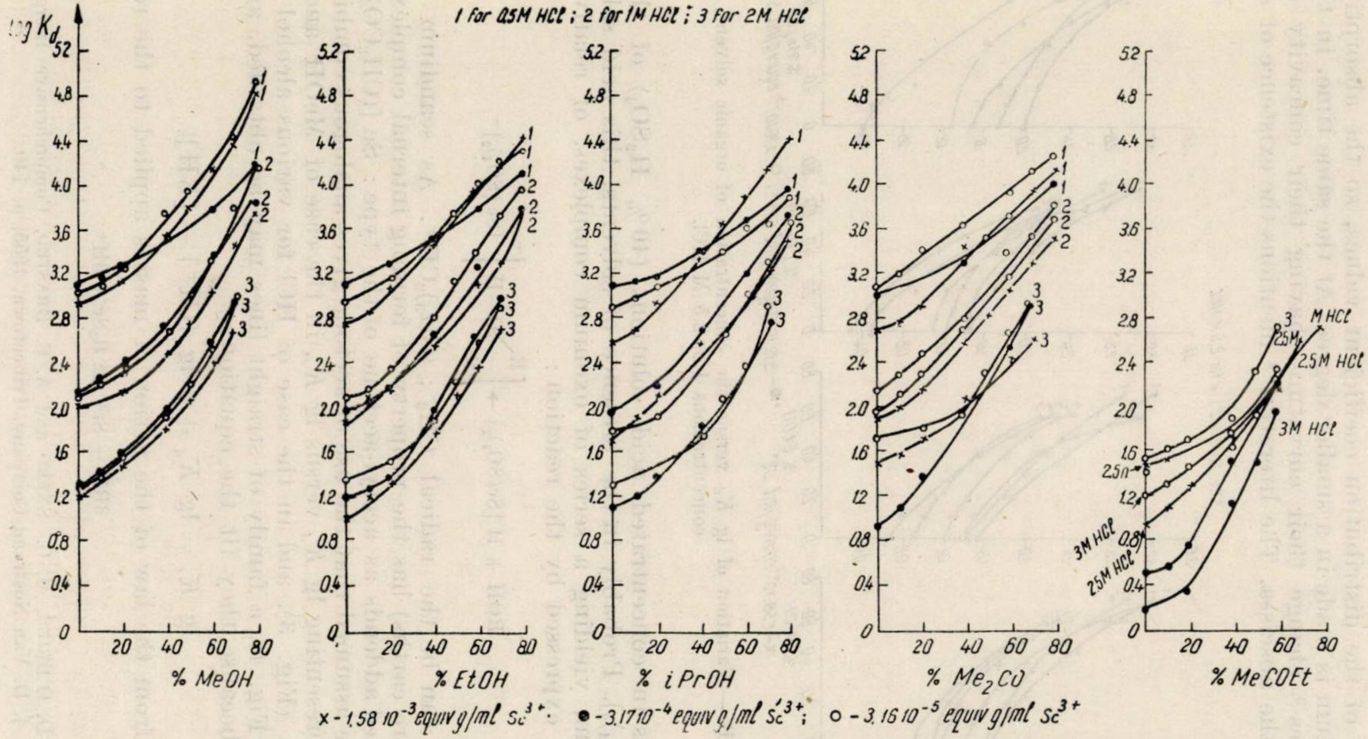


Fig. 1 A. — Variation of lg $K_d$ versus the concentration of organic solvent, in the concentrations 0.5, 1.0, 2.0 M HCl, for different scandium concentrations.

variation of the distribution coefficient values, so the absorption from this medium is made in a smaller degree. At the same time, in this case the curves [3] change their curvature, having their concavity directed towards the abscissa. The literature [4] mentions the existence of some Sc complexes in concentrated acid solutions (40% $H_2SO_4$) of the type $H[Sc(SO_4)_2]$. Probably in the presence of solvents, this acid salt reacts with them, yielding a series of oxonium complexes, of relative small stability, expressed by the reaction :

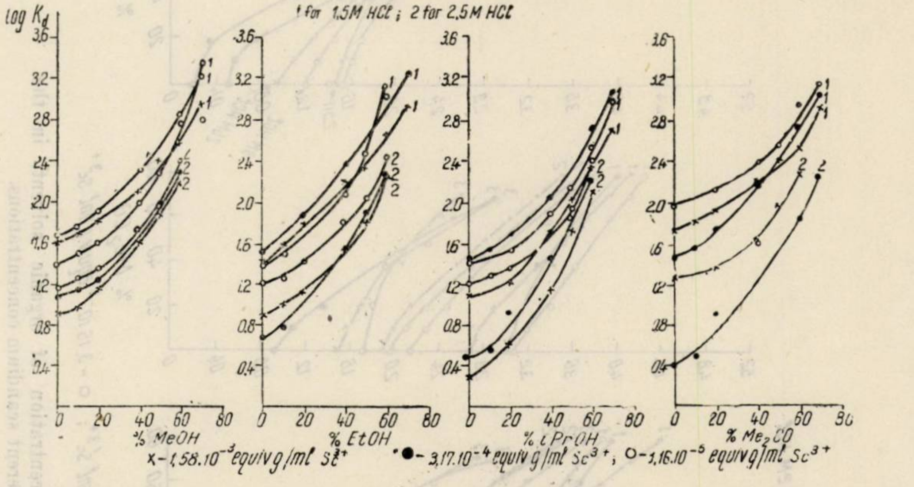
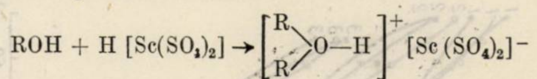


Fig. 1 B. — Variation of lg $K_d$ versus the concentration of organic solvent, in the concentrations 1.5, 2.5 M HCl.



$$ROH + H[Sc(SO_4)_2] \rightarrow \left[\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>O{-}H\right]^+ [Sc(SO_4)_2]^-$$

where R can be the radical $CH_3^+$ ; $(CH_3)_2CH^+$. As scandium (similar to the rare earths) has the property of forming internal complexes with oxygenated addends as acetyl-acetone of the type : Sc $[(CH_3CO)_2\,CH_2]_3$, it may be assumed that the use of acetone gives analogous combinations.

Representing lg $K_d$ versus lg $K_e$, in the case of MeOH and different acids (Fig. 3), and in the case of HCl for various alcohol concentrations (Fig. 4), a family of straight lines may be obtained, as it was normal, because they fit the equation :

$$\lg K_e = \lg K_d + 3 \lg \{[H^+] - [RH]\} \tag{2}$$

deduced from the law of the action of masses applied to the reaction :

$$3RH + Sc^{3+} \rightleftarrows R_3Sc + 3H^+$$

---

[4] T. D. O'Brien, M. C. Sneed and A. C. Brasted, Comprehensive Inorganic Chemistry, vol. 4, D. Van Nostrand Company, Princetown, 1955, p. 140.

where

$$K_e = \frac{[R_3Sc]}{[Sc^{3+}]} \cdot \frac{[H^+]^3}{[RH]^3} \cdot \frac{[f_{Sc}]_r}{[f_{Sc}]_s} \cdot \frac{[f_H]_s^3}{[f_H]_r} = K_d \frac{[H^+]^3}{[RH]^3}$$

where $f$ represents the activity coefficients, $r$ refers to resin and $s$ to solution. At the low concentrations studied, the activity coefficient ratio may be considered approximately equal to unity, and so the formula became :

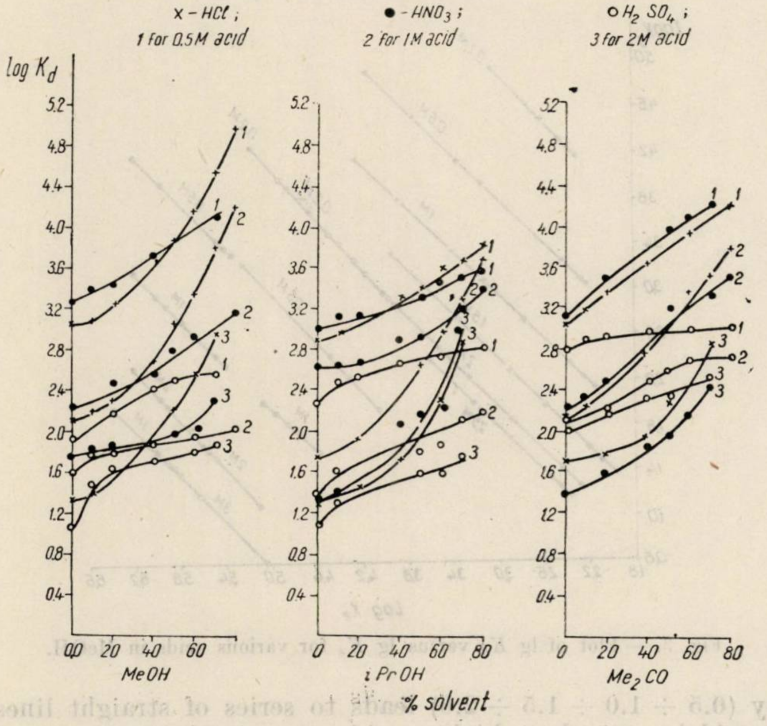


Fig. 2. — Variation of lg $K_d$ versus solvent concentration for : 0.5, 1.0, 2.0.M HCl, $HNO_3$, $H_2SO_4$.

$$K_e \cong K_d \cdot \frac{[H^+]^3}{[RH]^3} \cdot \tag{3}$$

In the equation (2) $[H^+] = [H^+]_i + [H^+]_S + [H^+]_a$ ; $[RH] = 0.5 - [H^+]_S$ where $[H^+]_i$ = initial acidity of the solution ; $[H^+]_S$ = the quantity of hydrogen ions displaced by scandium ions ; $[H^+]_a$ = the added acid ; 0.5 = the resin capacity (mequiv/g).

The straight lines have as intercept in origin 3 lg $\{[H^+] - [RH]\}$ and it can be seen that the slope is independent of the nature of the solvent or acid. By the consecutive doubling of the concentration of the acid (0.5 ÷ 1, 0 ÷ 2.0 M) some straight lines are obtained, equally spaced, although the increasing of the acid concentration by the same quantity (0.5 ÷ 1.0 ÷ 1.5 ÷ 2.0) leads to series of straight lines which are less widely spaced at higher acid concentrations.

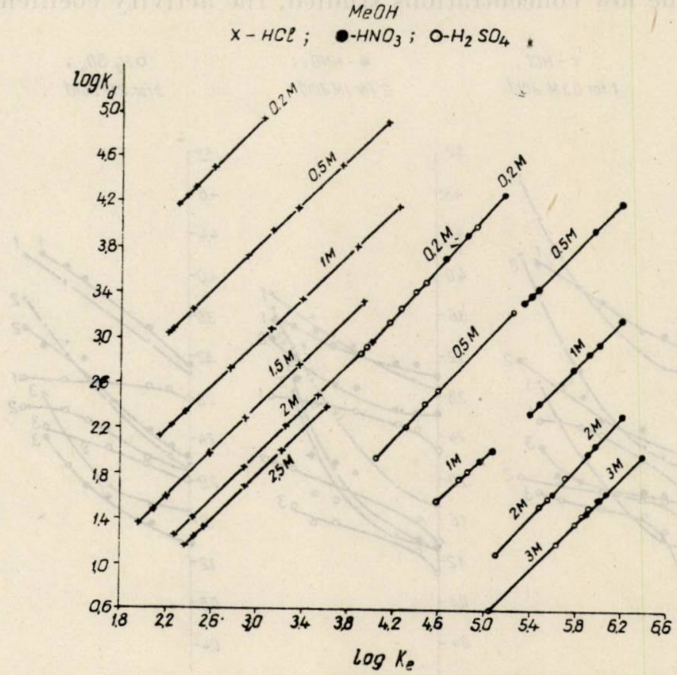


Fig. 3. — Plot of lg $K_d$ versus lg $K_e$ for various acids in MeOH.

Substituting in relationship (2) $y$ for the acid concentration released on exchange and $x$ for the added acid concentration, we obtain :

$$\lg K_e = \lg K_d + 3 \lg \frac{x+y}{k-y} \tag{4}$$

where $k$ is the initial concentration of resin in mechiv/g. Substituting $y$ from equation :

$$y = - ax^3 + b \tag{5}$$

(considered in the case of praseodymium and applied also in the case of scandium), where $y$ is the amount of metal ions absorbed, $a$ = the amount of scandium taken out of the resin by a mol of acid ; $x$ = the acid concentration used ; $b$ = the initial metal concentration, we obtain

$$\lg K_e = \lg K_d + 3 \lg \frac{x - ax^3 + b}{K + ax^3 - b} \tag{6}$$

a formulation which explains the closer spacing of the curves at higher acidities, as the value of $-ax^3 + b$ is seen to increase slightly at low acid concentrations and much more in the case of higher acid concentrations (Fig. 4). The fact that the straight lines are parallel proves that the organic solvent acts in the same manner for every acid concentration.

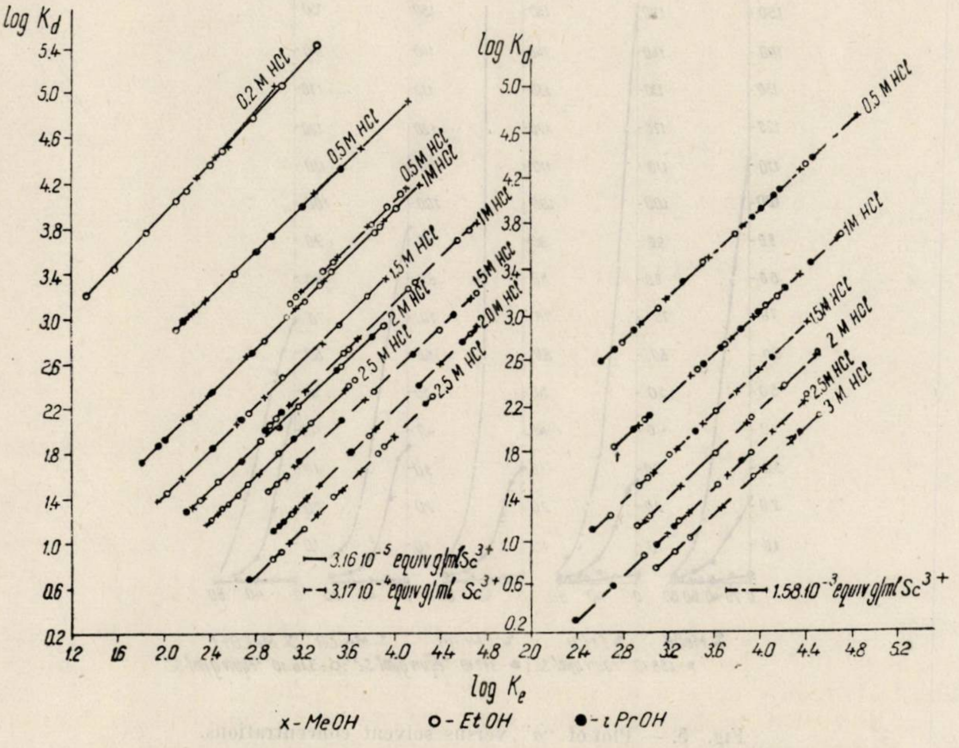


Fig. 4. — Plot of lg $K_d$ versus lg $K_e$ for various solvents in HCl.

For solutions with scandium content of $10^{-3}, 10^{-4}$ equiv/ml, the straight lines have the same slope and nearly the same intercept in origin while for $10^{-5}$ equiv Sc/ml, although the slope is the same, the intercept in origin is smaller, and consequently the absorption is more reduced. It is interesting that for concentrations of $10^{-3}, 10^{-4}$ equiv Sc/ml, the straight line of 0.5 n HCl passes through the origin, while for concentration of $10^{-5}$ equiv Sc/ml the straight line of 1.0 n HCl passes through the origin (in the case of praseodymium [1] none of them passed through the origin); the other straight lines are situated towards greater values of the intercept in origin.

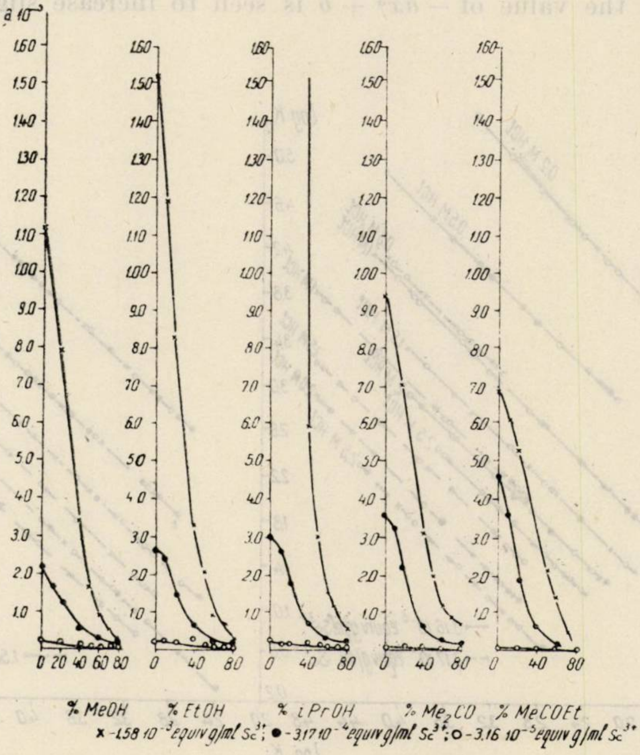


Fig. 5. — Plot of "$a$" versus solvent concentrations.

As for the variation in the nature of the acid, it was noticed that the values $K_a - K_e$ for $H_2SO_4$ are intermediate to those for HCl or $HNO_3$.

The values of "$a$" (Fig. 5) increase with the growth of metal ions concentration and with the increase of the number of carbon atoms in the molecule, and decrease as the concentration of the organic solvent rises. The family of curves obtained by plotting $y$ versus $x$ shows that the presence of the organic solvent does not change the character of the reaction taking place between the acid and the ions present in the solution and the resin, but only increases the uptake of absorbed ions.

## DISCUSSION

To solve the problem of the formula of the possible complexes formed by scandium we have calculated the relative absorption coefficient $K_r$[5] of the studied element, defined as the ratio between the maximum absorption of the element $K_S$, in the solution without addend and the maximum absorption $K_A$ in the solution which contains the solvent :

$$K_r = \frac{K_S}{K_A} \tag{7}$$

Plotting (Fig. 6) these values versus log $C_A$ (the addend concentration), they fall on straight lines (the calculations are made for EtOH), the parallelism of which becomes more evident as the concentration of mineral acid increases.

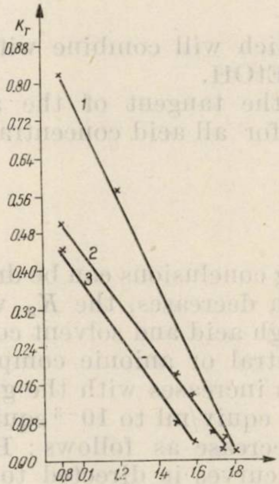


Fig. 6 — Plot of $K_r$ versus lg $C_A$ for HCl and EtOH.

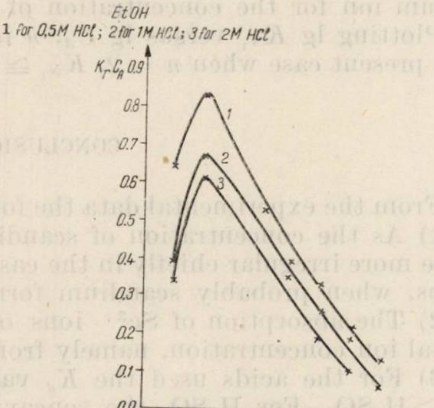


Fig. 7. — Plot of $K_r . C_A$ versus $C_A$.

From the experimental data we could consider that our system forms in solution complexes of the following forms : $[ScA]^{2+}$, $[ScA_2]^+$, $[ScA_3]^0$, $[ScA_n]^{3-n}$. We admit that $[ScA]^{2+}$ and $[ScA_2]^+$ are less absorbed than $Sc^{3+}$ and so their absorption can be neglected. In this case $K_r$ characterizes the content of $Sc^{3+}$ in solution. Adding a little amount of solvent, in the solution only $Sc^{3+}$ ions and the first complex will be present. Then the product $K_r C_A$ versus $C_A$ will characterize the change of the first complex in solution. Representing this graphically (Fig. 7) we obtain first an increase, and then a rash decrease of the curve, due probably to the formation in solution of other complexes. In our case, the increase takes place in all HCl concentrations at 20% $C_2H_5OH$.

---

[5] V. I. PARAMONOVA, *Vestnik Leningr. univ.*, **22**, 57 (1960).

In order to determine the composition of the first complex, we are interested in determining the number of solvent groups which are connected with the central ion, from the instability constant of the complex defined as:

$$K_{N_1} = \frac{K_r C_A^n}{1 - K_r} \tag{8}$$

or

$$\lg K_{N_1} = \lg \frac{K_r}{1 - K_r} + n \lg C_A \tag{9}$$

where $n$ is the number of solvent groups which will combine with the scandium ion for the concentration of 20% EtOH.

Plotting $\lg K_{N_1}$ versus $\lg C_A$, $n$ is just the tangent of the angle. In the present case when $n = 2$, $K_{N_1} \cong 3.314$ for all acid concentrations.

## CONCLUSIONS

From the experimental data the following conclusions can be drawn:

1) As the concentration of scandium ion decreases, the $K_d$ values become more irregular chiefly in the case of high acid and solvent concentrations, when probably scandium forms neutral or anionic complexes.

2) The absorption of $Sc^{3+}$ ions on resin increases with the growth of metal ion concentration, namely from $10^{-5}$ equiv/ml to $10^{-3}$ equiv/ml.

3) For the acids used the $K_d$ values decrease as follows: $HCl > HNO_3 > H_2SO_4$. For $H_2SO_4$ the concavity of curves is directed towards the abscissa (contrary to the direction in the case of other acids).

4) The validity of the equation $y = -ax^3 + b$ is verified.

5) The "$a$" values increase with the growth of metal ion concentration and with the increase of the number of carbon atoms of the organic solvent molecule and decrease with increased solvent concentration.

6) By applying the equation: $\lg K_{N_1} = \lg \frac{K_r}{1 - K_r} + n \lg C_A$ the value of $n$ was calculated.

Revue Roumaine de Chimie, 9, 299—318 (1964)

# IR-SPEKTREN VON *p*-SUBSTITUIERTEN N-PHENYLBENZAMIDEN. ÜBER DIE STRUKTUR VON ACYCLISCHEN SÄUREAMIDEN, UNTER BERÜCKSICHTIGUNG IHRER IR- UND UV-SPEKTREN

J. REICHEL, R. BACALOGLU und W. SCHMIDT

Laboratorium für Organische Chemie,
Wissenschaftliche Forschungsstelle der Akademie der RVR, Timişoara

*Eingegangen am 26. Oktober 1963*

Es wurden die IR-Spektren von einigen N-Phenylbenzamiden, mit Donator- und Acceptorgruppen in den *p*-Stellungen bestimmt. Auf Grund dieser, sowie der von uns vorher gemessenen UV-Spektren, wird die innere Struktur der Verbindungen erörtert. Als Schlußfolgerung wird der eindeutige Amidcharakter der untersuchten *p*-substituierten acyclischen Säureamide hervorgehoben. Es wird auf das Überwiegen gewisser Grenzstrukturen, als Folge des durch die Substitution bewirkten Konjugationsgrades der Carbonamidgruppe, hingewiesen. Die IR-Spektren geben keinerlei Andeutung von der eventuellen Existenz einer tautomeren „Iminol"-Form.

## EINLEITUNG

In einer früheren Arbeit [1] untersuchten wir spektrophotometrisch das Verhalten einer zentralen Carbonamidgruppe in unsymmetrischen Disazofarbstoffen (Tabelle 1). Das Lösungsmittel übt auf die Absorption einen starken Einfluß aus. Aus dem Vergleich der Absorptionsspektren in Dioxan (Bild 1), die wir als typisch ansahen, wurde auf den betont additiven Charakter der Absorption des unsymmetrischen Farbstoffs (Col. III) geschlossen. Die gegenseitige Beeinflussung der farbigen Randkomponenten (Col. I und Col. II) wurde dabei keineswegs ausgeschaltet, was auch aus wenn nur kleinen Verschiebungen der Maxima und Erhöhung der Absorptionsintensität (auch gegenüber dem äquimolekularen Gemisch Col. I + Col. II) ersichtlich ist. Diese Tatsache weist jedenfalls auf eine gewisse Konjugation der zentralen Carbonamidgruppe hin, wobei selbst die Möglichkeit der eventuellen Verschiebung eines Tautomeriegleichgewichtes $-CONH- \rightleftarrows -C(OH)=N-$ erwähnt wurde.

---

[1] J. Reichel und W. Schmidt, *Studii şi Cercetări Şti. Chim. Baza Cercetări Şti., Timişoara*, **7**, 245 (1960).

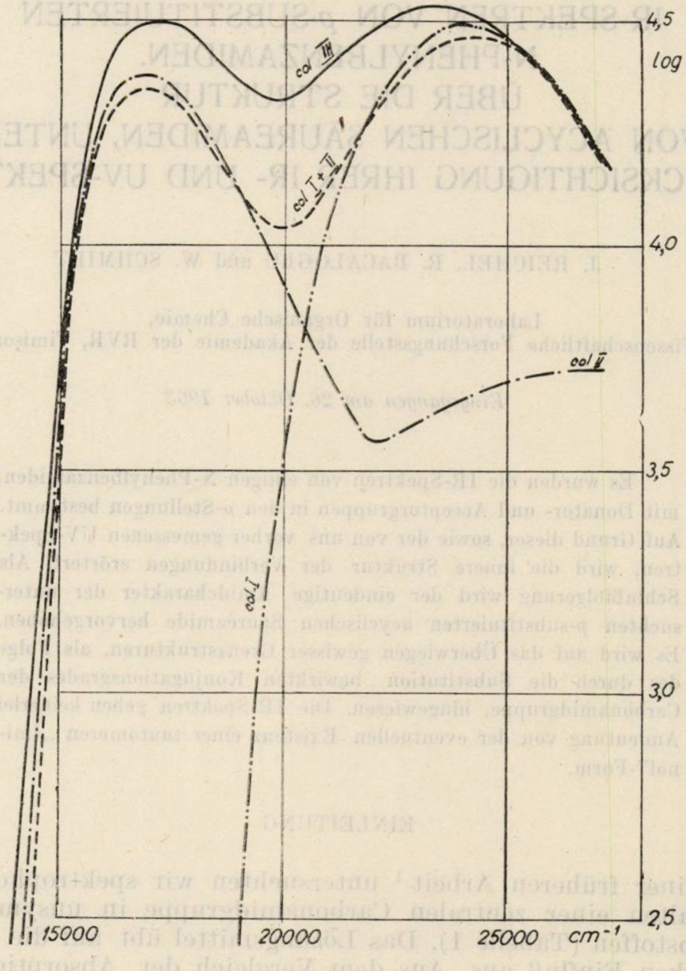


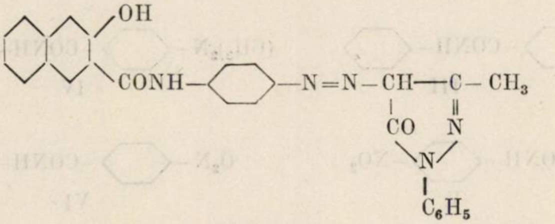
Bild 1

Andererseits untersuchten W. A. Ismailsky und Mitarbeiter in ihren Arbeiten über sogenannte „contrapolarisierte Systeme", [2] die Spektren einer größeren Anzahl von *p*-nitrobenzoylierten aromatischen Aminen, mit Donatorgruppen im Aminrest: $O_2N-Ph-CONH-Ph-A$. Die

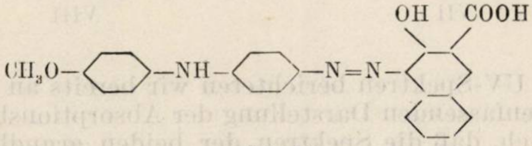
---

[2] W. A. Ismailsky und A. W. Malygina, *Zhur. obshch. Khim.*, **29**, 2623, 3935 (1959). W. A. Ismailsky und E. A. Smirnow, *Zhur. obshch. Khim.*, **7**, 513, 528 (1937); **8**, 1730 (1938); *Bull. Soc. chim. France*, (5) **54**, 81, 94 (1937); E. A. Smirnow, *Zhur. obshch. Khim.*, **25**, 1014, 2336 (1955).

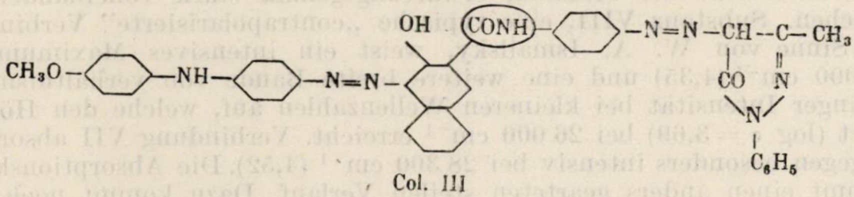
Absorptionsspektren der Lösungen dieser Verbindungen sind nach W. A. Ismailsky durch „gegenseitige Beeinflussung contrapolarisierter nitroënoider und auxoënoider Systeme" gekennzeichnet, die in erster



Col. I



Col. II



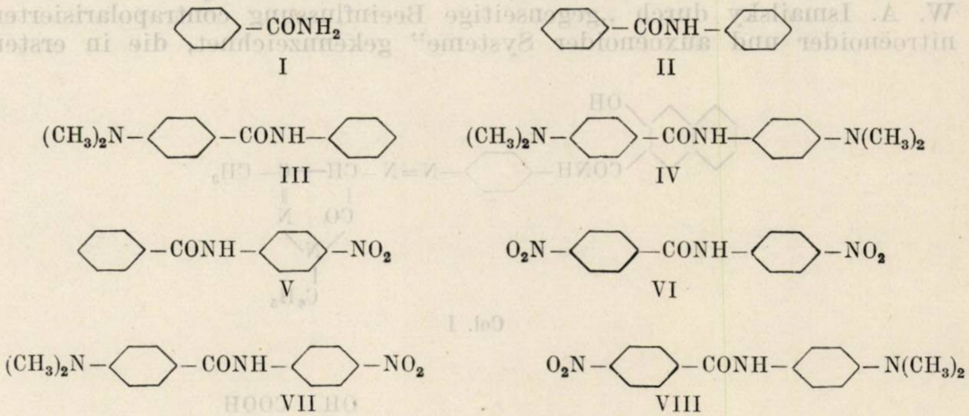
Col. III

Reihe exomolekular, d.h. analog der contrapolarisierten Wirkung in manchen Molekülverbindungen, z.B. den Nitroverbindungen und Aminen, teilweise aber auch „endomolekular durch die Doppelbindung der Iminolgruppe —C(OH) = N—" erfolgt, weil die Methylierung der Carbonamidgruppe eine starke hypsochrome Verschiebung hervorruft.

W. A. Ismailsky und Mitarbeiter lassen also zur Erklärung der selbst verhältnismäßig begrenzten gegenseitigen Beeinflussung der sogenannten „contrapolarisierten Systeme" das Tautomeriegleichgewicht der Carbonamidgruppe gelten.

Um die Frage nach der inneren Struktur von Carbonamidgruppen genauer beantworten zu können, stellten wir eine Reihe von *p*-substituierten N-Phenylbenzamiden her, darunter vor allem auch solche, in denen, durch eine zweckmäßige Zuordnung von Donator- und Acceptorgruppen in den *p*-Stellungen, eine wesentlich stärkere gegenseitige Beeinflussung der Substituenten über die zentrale Carbonamidgruppe hinweg möglich und wahrscheinlich ist. Anschließend bestimmten wir die UV- und IR-Spektren dieser Verbindungen.

*p*-substituierte N-Phenylbenzamide



Über diese UV-Spektren berichteten wir bereits an anderer Stelle. [3] Aus der zusammenfassenden Darstellung der Absorptionsbilder in Äthanol (Bild 2) ergibt sich, daß die Spektren der beiden grundlegenden Verbindungen (VII und VIII), sowohl nach der Form als auch nach der Lage und Intensität der Maxima, erwartungsgemäß stark voneinander abweichen. Substanz VIII, eine typische „contrapolarisierte" Verbindung im Sinne von W. A. Ismailsky, weist ein intensives Maximum bei 37 000 $\text{cm}^{-1}$ (4,35) und eine weitere breite Bande von verhältnismäßig geringer Intensität bei kleineren Wellenzahlen auf, welche den Höchstwert ($\log \varepsilon = 3{,}69$) bei 26 000 $\text{cm}^{-1}$ erreicht. Verbindung VII absorbiert dagegen besonders intensiv bei 28 300 $\text{cm}^{-1}$ (4,52). Die Absorptionskurve nimmt einen anders gearteten steilen Verlauf. Dazu kommt noch eine kurze aber intensive Schulter bei 34 500 $\text{cm}^{-1}$ (4,23). Wenn in dieser Verbindung die Randsubstituenten im Molekül anders verteilt sind, deutet die starke bathochrome Verschiebung der Absorption, nach klassischem Modell, auf eine wesentliche gegenseitige Beeinflussung der auxochromen und antiauxochromen Gruppen durch ein konjugiertes polyenisches System mit gerader Atomanzahl hin. Die Absorptionskurven der übrigen Substanzen (Bild 2) lassen sich zwischen diese beiden Typen einordnen, der Substitutionsart in den *p*-Stellungen entsprechend.

Aus dem Vergleich der UV-Absorptionskurven der untersuchten Verbindungen ergab sich, daß Donatorgruppen in *p*-Stellung auf der Seite des Carbonyls und Acceptorgruppen auf der Seite des Amins (Verbindungen des Typs VII) den Konjugationsgrad der zentralen Carbonamidgruppen vergrößern, während umgekehrt (Verbindungen des Typs VIII) der Konjugationsgrad derselben Mittelgruppe vermindert wird.

Um dieses Verhalten zu erklären, wurde sowohl auf die Möglichkeit der Verschiebung eines eventuellen Tautomeriegleichgewichts, als

---

[3] J. Reichel und W. Schmidt, *Rev. Chim. Acad. R.P.R.*, **7**, 461 (1962).

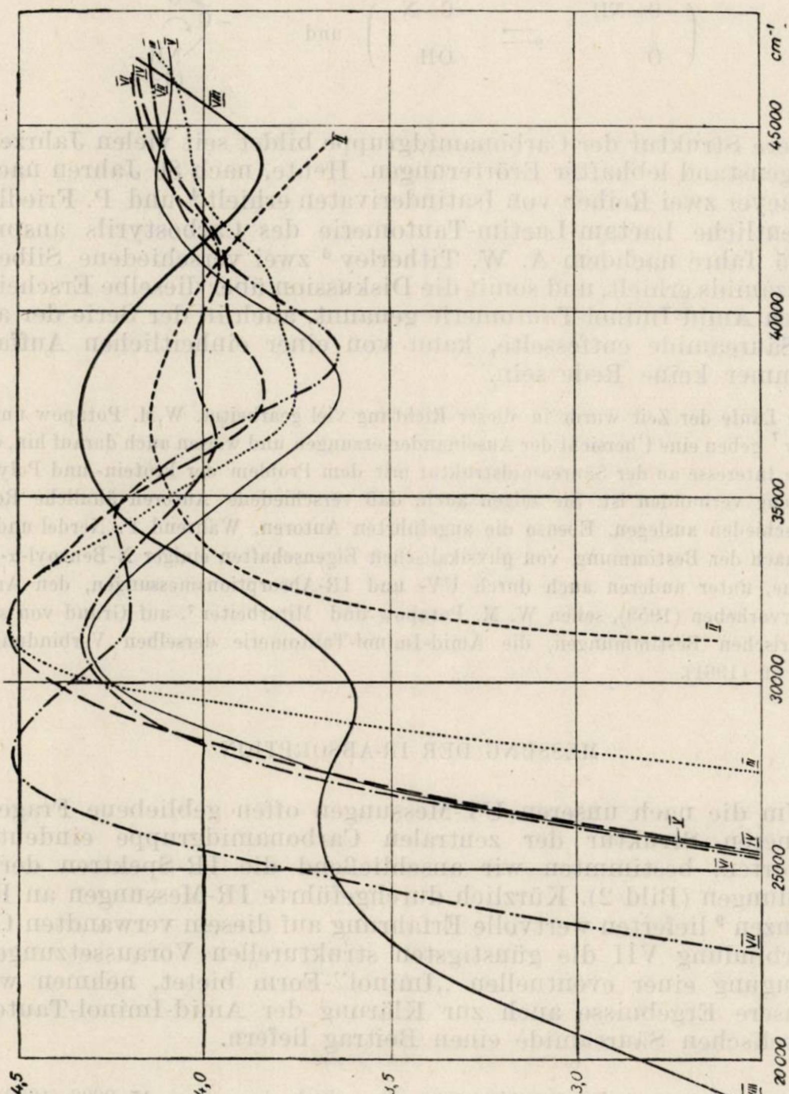
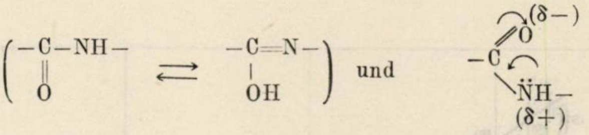

4,5
4,0
3,5
3,0
cm⁻¹
45000
40000
35000
30000
25000
20000
I
II
III
IV
V
VI
VII
VIII

Bild 2

auch auf die $p$-$\pi$-Konjugation der zentralen Carbonamidgruppe hingewiesen:



Die innere Struktur der Carbonamidgruppe bildet seit vielen Jahrzehnten den Gegenstand lebhafter Erörterungen. Heute, nach 80 Jahren nachdem A. v. Baeyer zwei Reihen von Isatinderivaten erhielt [4] und P. Friedländer die eigentliche Lactam-Lactim-Tautomerie des Carbostyrils ansprach, [5] sowie 65 Jahre nachdem A. W. Titherley [6] zwei verschiedene Silbersalze des Benzamids erhielt, und somit die Diskussion über dieselbe Erscheinung, hier auch Amid-Iminol-Tautomerie genannt, auch in der Serie der acyclischen Säureamide entfesselte, kann von einer einheitlichen Auffassung noch immer keine Rede sein.

Im Laufe der Zeit wurde in dieser Richtung viel gearbeitet. W.M. Potapow und A. P. Terentjew [7] geben eine Übersicht der Auseinandersetzungen und weisen auch darauf hin, daß das besondere Interesse an der Säureamidstruktur mit dem Problem der Protein- und Polypeptidstruktur eng verbunden ist. Sie zeigen auch, daß verschiedene Autoren ähnliche Resultate grundverschieden auslegen. Ebenso die angeführten Autoren. Während F. Nerdel und Mitarbeiter [8], nach der Bestimmung von physikalischen Eigenschaften einiger N-Benzoyl-α-phenyläthylamine, unter anderen auch durch UV- und IR-Absorptionsmessungen, den Amidcharakter hervorheben (1959), sehen W. M. Potapow und Mitarbeiter [7], auf Grund von spektropolarimetrischen Bestimmungen, die Amid-Iminol-Tautomerie derselben Verbindungen als gesichert an (1961).

## MESSUNG DER IR-ABSORPTION

Um die nach unseren UV-Messungen offen gebliebene Frage nach der inneren Struktur der zentralen Carbonamidgruppe eindeutig zu beantworten, bestimmten wir anschließend die IR-Spektren derselben Verbindungen (Bild 2). Kürzlich durchgeführte IR-Messungen an Biuret-Substanzen [9] lieferten wertvolle Erfahrung auf diesem verwandten Gebiet. Da Verbindung VII die günstigsten strukturellen Voraussetzungen zur Bevorzugung einer eventuellen „Iminol"-Form bietet, nehmen wir an, daß unsere Ergebnisse auch zur Klärung der Amid-Iminol-Tautomerie der acyclischen Säureamide einen Beitrag liefern.

---

[4] A. v. Baeyer und S. Oekonomides, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **15**, 2093 (1882); A. v. Baeyer, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **16**, 2188 (1883).

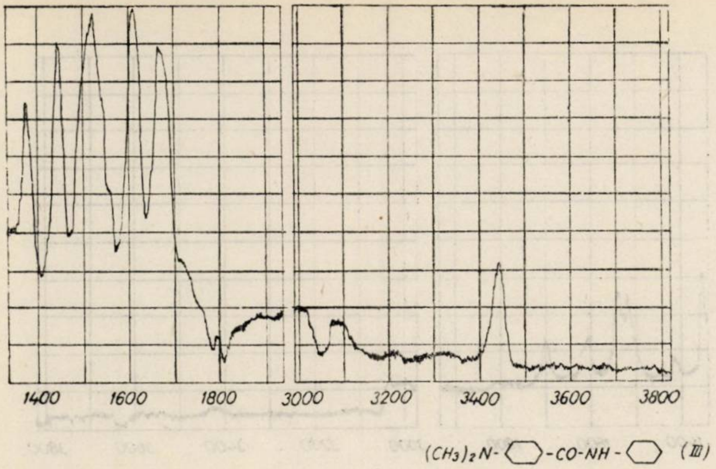
[5] P. Friedländer und Mitarb., *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **15**, 333, 1421, 2103 (1882).

[6] A. W. Titherley, *J. Chem. Soc.*, **71**, 460 (1897); **79**, 391 (1901).

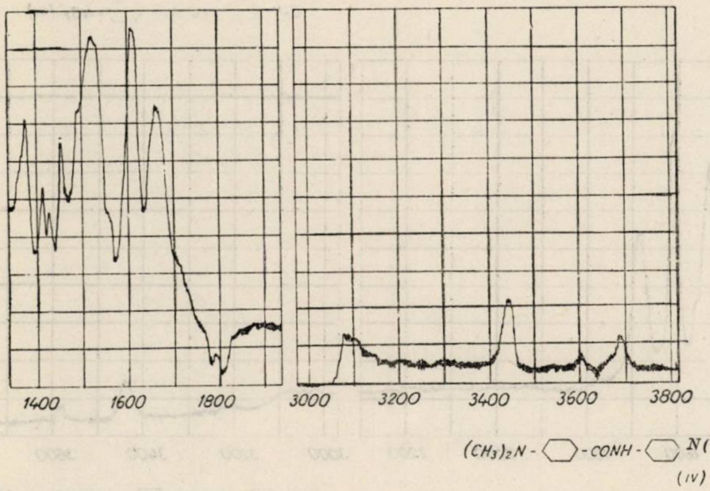
[7] W. M. Potapow und A. P. Terentiew, *Zhur. obshch. Khim.*, **31**, 1720 (1961).

[8] F. Nerdel, H. Goetz und J. Werdenburg, *Liebigs Ann. Chem.*, **627**, 106 (1959).

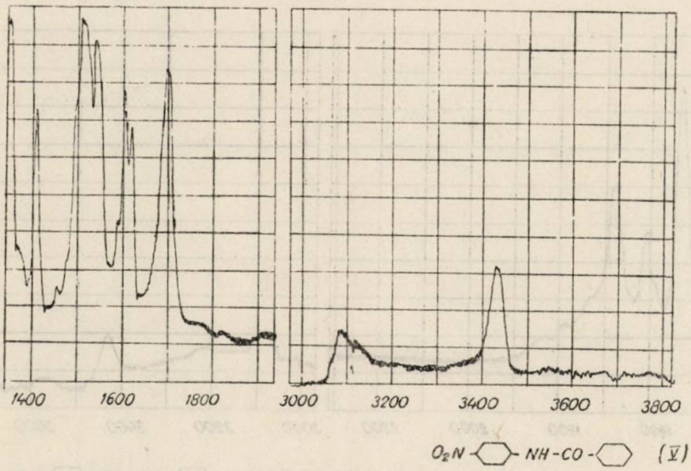
[9] G. Ostrogovich, R. Bacaloglu, A. Nemeş, E. Catalina und M. Nuţiu, *Studii şi Cercetări Şti. Chim. Baza Cercetări Şti. Timişoara*, **10**, 71 (1963).



a)



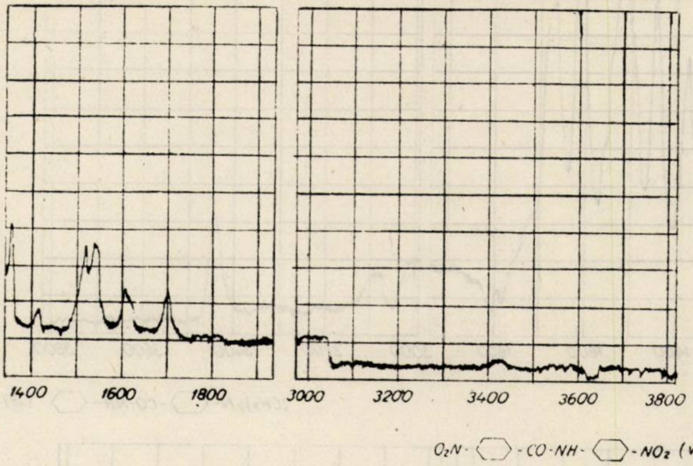
b)



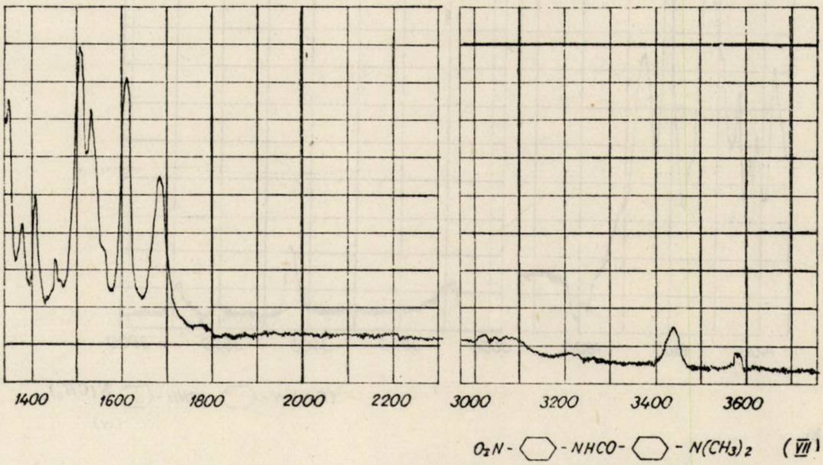
c)

Bild 3

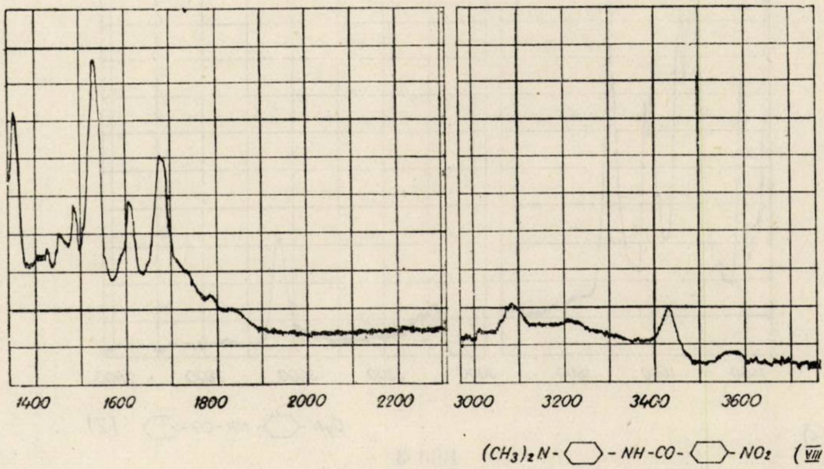
Verdünnte Lösung $CHCl_2—CHCl_2$, Küvette 1 mm NaCl.



d)



e)



f)

Bild 3

Verdünnte Lösung $CHCl_2-CHCl_2$, Küvette 1 mm NaCl.

Das Studium der IR-Spektren aller untersuchten Verbindungen entschied eindeutig zu Gunsten der Amidstruktur.

Die IR-Spektren wurden mit dem Doppelstrahlgerät UR 10 des VEB Carl Zeiss Jena in meist verdünnten symm. Tetrachloräthanlösungen (Bild 3a—f) als auch in Nujol-Suspensionen aufgenommen (Bild 4a—f). Die Korrektur des Apparates beträgt —5 cm$^{-1}$. Die verwendeten Prismen sind: KBr (400—700 cm$^{-1}$), NaCl (700—2000 cm$^{-1}$) und LiF (3000——3800 cm$^{-1}$).

Die charakteristischen Ergebnisse wurden in Tabellen zusammengefaßt. Tabelle 1 enthält die Valenzschwingungen der N—H-Gruppe. Tabelle 2 bezieht sich auf die Amidbanden I—IV. In Tabelle 3 werden die gemessenen Banden der -NO$_2$- und -N(CH$_3$)$_2$-Gruppen angegeben.

*Tabelle 1*

**Valenzschwingungen N-H ($\nu_{N-H}$)**

| | Verbindung | NH in Assoziation | | NH frei |
|---|---|---|---|---|
| | | (Lösung) | (Kristall) | (Lösung) |
| I | $\mathrm{Ph-CONH_2}$ | —*) | —*) | —*) |
| II | $\mathrm{Ph-CONH-Ph}$ | 3337 | 3345 | 3437 |
| III | $\mathrm{(CH_3)_2N-Ph-CONH-Ph}$ | 3305 | 3270 | 3442 |
| IV | $\mathrm{(CH_3)_2N-Ph-CONH-Ph-N(CH_3)_2}$ | ? | 3270 | 3442 |
| V | $\mathrm{Ph-CONH-Ph-NO_2}$ | ? | 3337 | 3432 |
| VI | $\mathrm{O_2N-Ph-CONH-Ph-NO_2}$ | ? | 3370 | 3430 |
| VII | $\mathrm{(CH_3)_2N-Ph-CONH-Ph-NO_2}$ | ? | 3407 | 3440 |
| VIII | $\mathrm{O_2N-Ph-CONH-Ph-N(CH_3)_2}$ | 3220 | 3330 | 3427 |

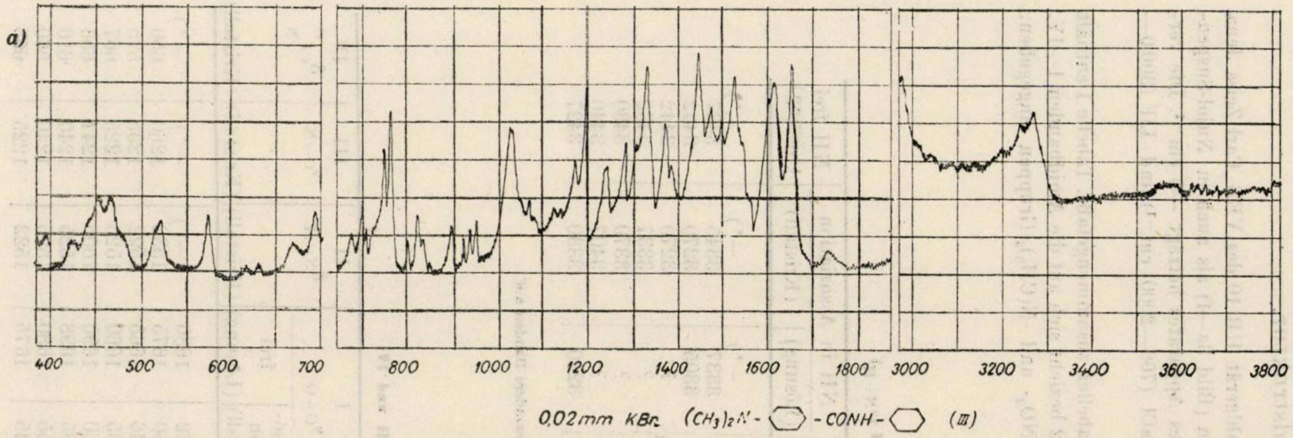
*) Die primären Amide weisen in diesem Gebiet besondere Banden auf

*Tabelle 2*

**Amidbanden I, II, III und IV**

| | Verbindung | I<br>$\nu_{C=O}$ | | II<br>$\delta_{N-H}$ | III<br>$\nu_{C-N}$ | IV<br>$\delta_{C\langle^{O}_{N}}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | in Assoziation (Kristall) | frei (Lösung) | (Kristall) | (Kristall) | (Kristall) |
| I | $\mathrm{Ph-CONH_2}$ | 1662 | 1680 | —*) | —*) | —*) |
| II | $\mathrm{Ph-CONH-Ph}$ | 1660 | 1675 | 1532 | 1260 | 650 |
| III | $\mathrm{(CH_3)N-Ph-CONH-Ph}$ | 1646 | 1665 | 1522 | 1235 | 575 |
| IV | $\mathrm{(CH_3)_2N-Ph-CONH-Ph-N(CH_3)_2}$ | 1635 | 1660 | 1525 | 1225 | 667 |
| V | $\mathrm{Ph-CONH-Ph-NO_2}$ | 1660 | 1690 | 1505 | 1247 | 656 |
| VI | $\mathrm{O_2N-Ph-CONH-Ph-NO_2}$ | 1685 | 1698 | 1525 | 1240 | 610 |
| VII | $\mathrm{(CH_3)_2N-Ph-CONH-Ph-NO_2}$ | 1655 | 1680 | 1525 | 1240 | 560 |
| VIII | $\mathrm{O_2N-Ph-CONH-Ph-N\ (CH_3)_2}$ | 1645 | 1675 | 1522 | 1225 | 655 |

*) Die primäre Amidgruppe -CONH$_2$ wird durch andere Banden charakterisiert



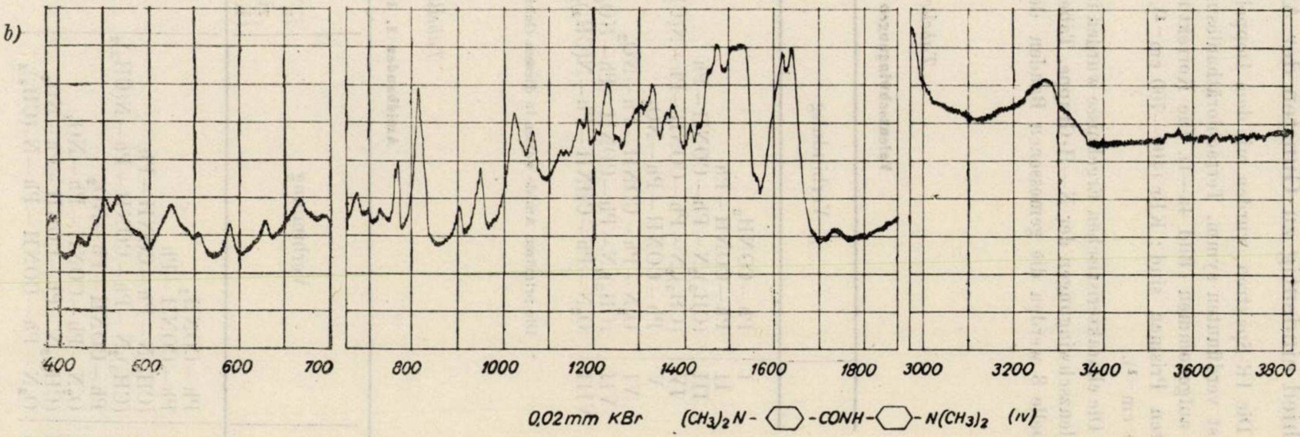
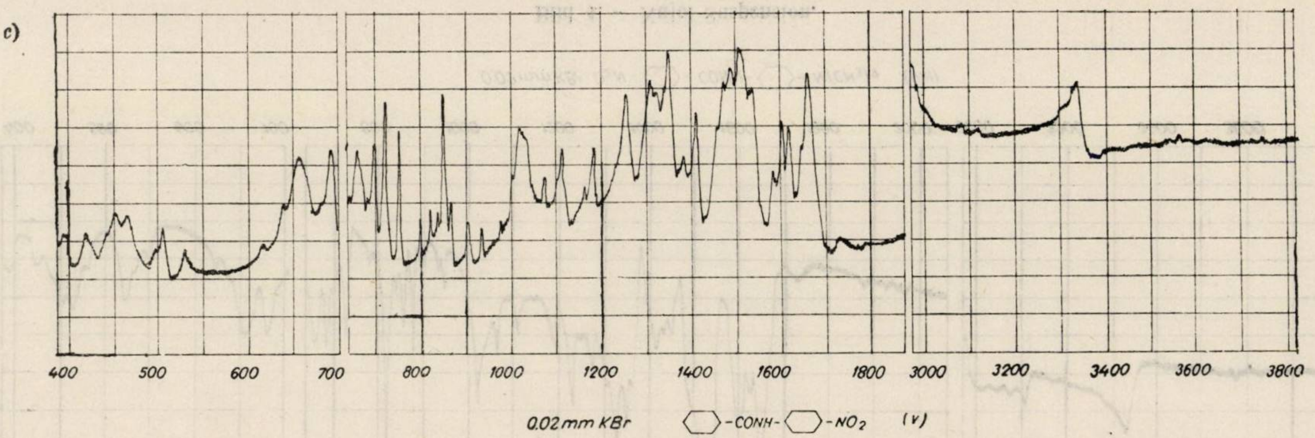


Bild 4. — Nujol Suspension.



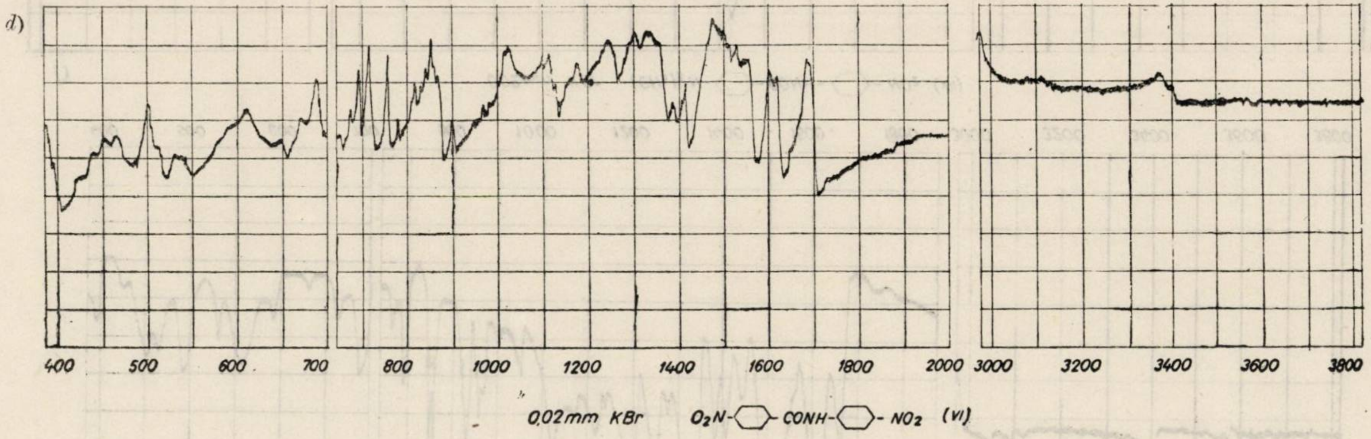


Bild 4. – Nujol Suspension.

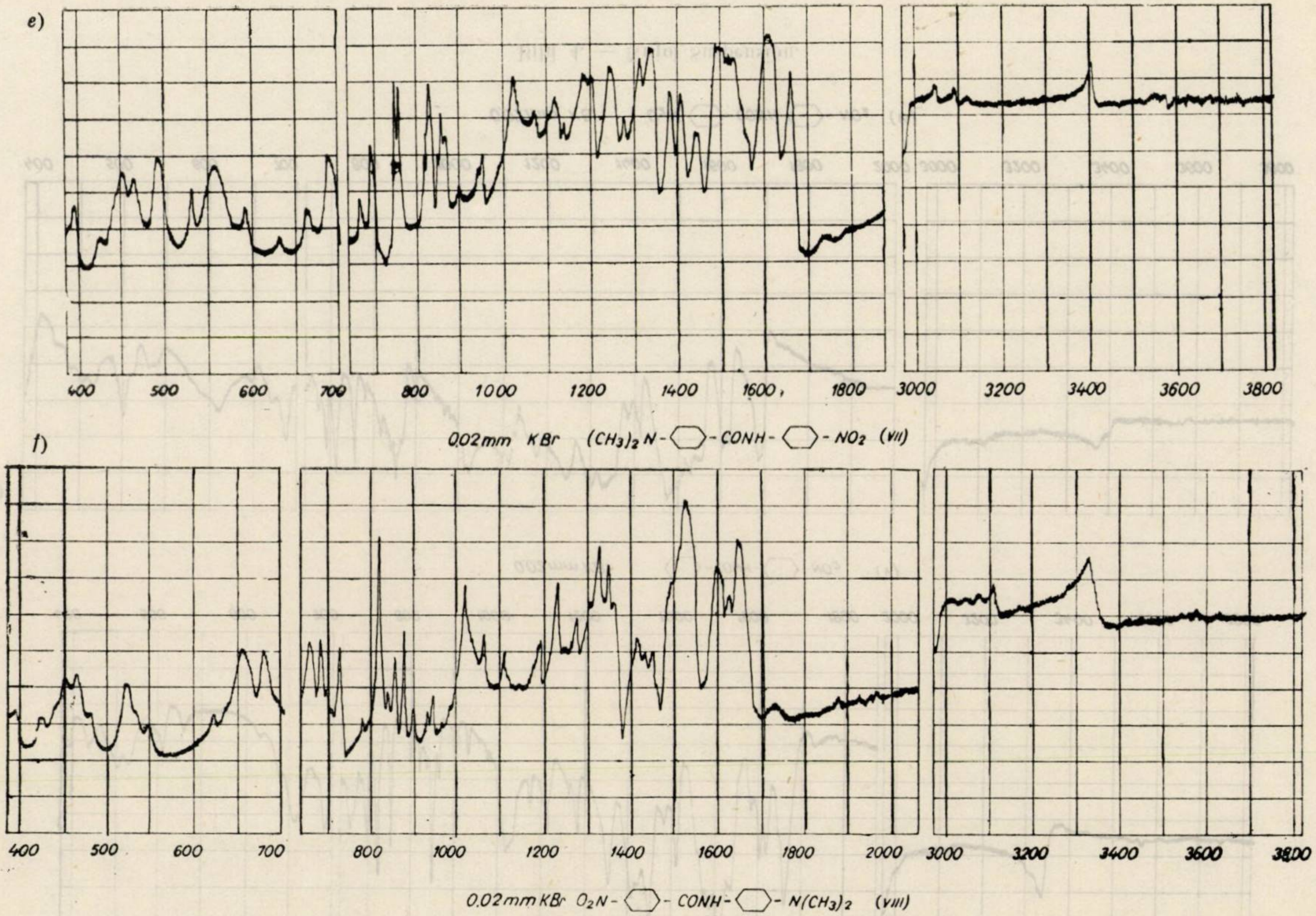


Bild 4. — Nujol Suspension.

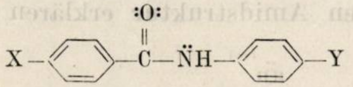
*Tabelle 3*

**Banden der -$NO_2$- und -$N(CH_3)_2$-Gruppen**

| | Verbindung | $-NO_2$ | | | $C-NO_2$ | $\rangle N-\langle$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | unsymmetrisch | | symm. | | |
| | | (Lösung) | (Kristall) | (Kristall) | (Kristall) | (Kristall) |
| I | $Ph-CONH_2$ | — | — | — | — | — |
| II | $Ph-CONH-Ph$ | — | — | — | — | — |
| III | $(CH_3)_2N-Ph-CONH-Ph$ | — | — | — | — | 1362 |
| IV | $(CH_3)_2N-Ph-CONH-Ph-N(CH_3)_2$ | — | — | — | — | 1355<br>1367 |
| V | $Ph-CONH-Ph-NO_2$ | 1505 | 1485 | 1305 | 847 | — |
| VI | $O_2N-Ph-CONH-Ph-NO_2$ | 1530 | 1495 | 1325 | 812 | — |
| | | 1512 | 1475 | 1300 | 847 | |
| VII | $(CH_3)_2N-Ph-CONH-Ph-NO_2$ | 1505 | 1487 | 1310 | 855 | 1377 |
| VIII | $O_2N-Ph-CONH-Ph-N(CH_3)_2$ | 1527 | 1495 | 1322 | 815 | 1345 |

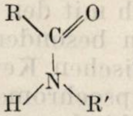
## AUSWERTUNG DER EXPERIMENTELLEN ERGEBNISSE

Die untersuchten *p*-substituierten N-Phenylbenzamide besitzen die typische Formel :

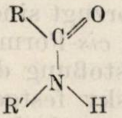


X, Y=$N(CH_3)_2$ oder $NO_2$

Nach allgemeiner Auffassung liegen die Atome in einer Ebene und, infolge der mesomeren Formen, besteht sowohl die *trans-* (A), als auch die *cis*-Konfiguration (B), wobei die *trans*-Form im allgemeinen überwiegt.[10]



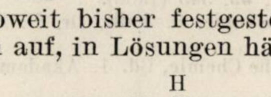
(A)



(B)

Die *p*-ständigen Substituenten üben auf die Beteiligung der mesomeren Grenzformen an der inneren Struktur der Verbindungen einen starken Einfluß aus.

Soweit bisher festgestellt, treten in Kristallen meist Wasserstoffbrücken auf, in Lösungen häufig auch Molekülassoziationen :



z.B. N—H... O = 2.86 Å in Acetamid

Alle Säureamide weisen im IR-Bereich charakteristische N-H-Schwingungsbanden und die Amidbanden I, II, III, IV auf.

---

[10] R. HUISGEN und H. WALZ, *Chem. Ber.*, **89**, 2616 (1956); R. A. RUSSELL und H. W. THOMPSON, *Spectrochim. Acta*, **8**, 138 (1956).

## DIE FREQUENZEN DER N-H-GRUPPEN (Tabelle 1)

Für die N-H-Valenzschwingung werden in der Literatur Werte um 3400 $cm^{-1}$ [11, 12] angeführt, genauer eingeteilt [13, 14, 15]

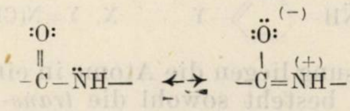
| | *trans* | | *cis* |
|---|---|---|---|
| N-H-Gruppe frei | 3440—3470 | und | 3400—3440 |
| N-H-Gruppe in Assoz. | 3280—3380 | und | 3130—3280 |

Diese Banden liegen bei wesentlich kleineren Wellenzahlen als die der entsprechenden Valenzschwingungen der freien OH-Gruppen, deren Werte um 3600 $cm^{-1}$ liegen. [15, 16]

Die in verdünnten symm. Tetrachloräthanlösungen gefundenen Banden liegen bei 3247—3442 $cm^{-1}$. Sie stimmen demnach mit den in der Literatur angegebenen Werten für die Valenzschwingung der freien N-H-Gruppe gut überein.

Im Gebiet um 3 600 $cm^{-1}$ konnten wir überhaupt keine Absorption feststellen und damit auch keine Anhaltspunkte für die Existenz von ,,Iminol''-Formen finden.

Die von uns in Nujol-Suspensionen (Kristalle) gefundenen Banden liegen zwischen 3 270 und 3 407 $cm^{-1}$. Diese starke Verlagerung der Absorption nach kleineren Wellenzahlen, gegenüber den in Lösungen gewonnenen Werten, läßt sich durch Assoziierung, mit gesteigerter Beteiligung der polaren Grenzformen an der inneren Amidstruktur erklären:



$$-\overset{\overset{:O:}{\|}}{C}-\ddot{N}H- \longleftrightarrow -\overset{\overset{:\ddot{O}:^{(-)}}{|}}{C}=\overset{(+)}{N}H-$$

Die an Kristallen gefundenen Werte lassen auch erkennen, daß die sterischen *trans*-Formen bevorzugt sind, was auch mit den räumlichen Bildern in Einklang steht. Die *cis*-Formen müßten besonders energiereich sein um die gegenseitige Abstoßung der aromatischen Kerne zu überwinden. Die von W. A. Ismailsky festgestellte hypsochrome Verschiebung der UV-Absorption der ,,contrapolarisierten'' Verbindungen durch die Methylierung der Carbonamidgruppe, [2] dürfte ebenfalls eher mit der sterischen

---

[11] R. MECKE JR. und R. MECKE SEN., *Chem. Ber.*, **89**, 343 (1956).

[12] W. BRÜGEL, Einführung in die Ultrarotspektroskopie, 3. Aufl., Dr. D. Steinkopff Verlag, Darmstadt, 1962.

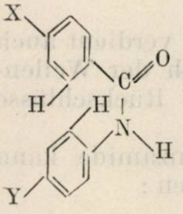
[13] G. OLAH, Einführung in die theoretische organische Chemie, Bd. 1, Akademie Verlag, Berlin, 1960, S. 262.

[14] M. TSUBOI, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **22**, 215, 255 (1949); S. MIZUSHIMA, T. SHIMANOUKHI, S. NAGAKURA, K. KURAZANI, M. TSUBOI, H. BABA und O. FUZHIOKA, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 3490 (1950); M. TSUBOI, *J. Chem. Soc. Japan, pure Chem. Sect.*, **76**, 376, 380 (1956); R. A. RUSSELL und H. W. THOMPSON, *Spectrochim. Acta*, **8**, 138 (1956); M. TSUBOI, T. SHIMANOUKHI und S. MIZUSHIMA, *Spectrochim. Acta*, **16**, 471 (1960).

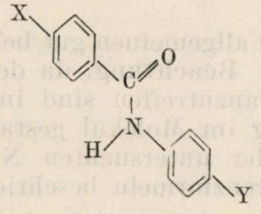
[15] L. J. BELLAMY, The infrared spectra of complex molecules, russische Übersetzung, Isd. Inostr. Lit., Moskau, 1957.

[16] R. N. JONES und C. SANDORFY, The application of infrared and Raman spectrometry, in A. WEISSBERGER: Technique of organic chemistry, Bd. 9, Interscience Publ. Inc., New York-London, 1956, S. 247.

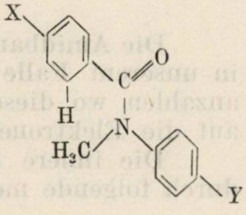
Behinderung der ebenen Lage selbst der *trans*-Form zu erklären sein *.



cis



trans



## DIE AMIDBANDEN I, II, III, IV (Tabelle 2)

Infolge gegenseitiger Beeinflussung verschiedener Schwingungen, stellt die Amidgruppe ein einheitliches und kompliziertes Schwingungssystem dar. Durch systematische Untersuchungen an Modellsubstanzen konnten jedoch in letzter Zeit eine Anzahl von charakteristischen Banden ziemlich eindeutig den wichtigsten Schwingungsarten zugeordnet werden.[9, 11, 13, 15, 17]

Die Amidbande I stellt hauptsächlich die Valenzschwingung der Gruppe $>C=O$ dar ($\nu_{C=O}$) und liegt bei 1630 bis 1710 $cm^{-1}$.

Die Amidbande II besitzt weitgehend den Charakter einer Deformationsschwingung der Gruppe N—H ($\delta_{N-H}$) und erstreckt sich von 1475 bis 1580 $cm^{-1}$.

Die Amidbande III liegt bei 1200 bis 1300 $cm^{-1}$[17] und wird vor allem der Valenzschwingung der C—N-Bindung zugeschrieben ($\nu_{C-N}$).

Die Amidbande IV liegt im Gebiet von 450 bis 750 $cm^{-1}$[17] und gibt hauptsächlich die Deformationsschwingung der $\underset{\diagdown NH}{-C=O}$ -Gruppe wieder.

Die Schwingungen der Bindungen Kern C—C und Kern C—N sollen hier nur angedeutet werden.

Wie aus Tabelle 2 ersichtlich, fanden wir für alle untersuchten *p*-substituierten N-Phenylbenzamide die charakteristischen Amidbanden wieder:

| | |
|---|---|
| die Amidbande I | mit Werten 1 635—1 698 $cm^{-1}$ |
| die Amidbande II | mit Werten 1 505—1 525 $cm^{-1}$ |
| die Amidbande III | mit Werten 1 225—1 240 $cm^{-1}$ |
| die Amidbande IV | mit Werten 560— 667 $cm^{-1}$ |

Diese gute Übereinstimmung mit den erwähnten Literaturangaben sehen wir als weiteren Beweis für die Amidstruktur der acyclischen Säureamide an.

---

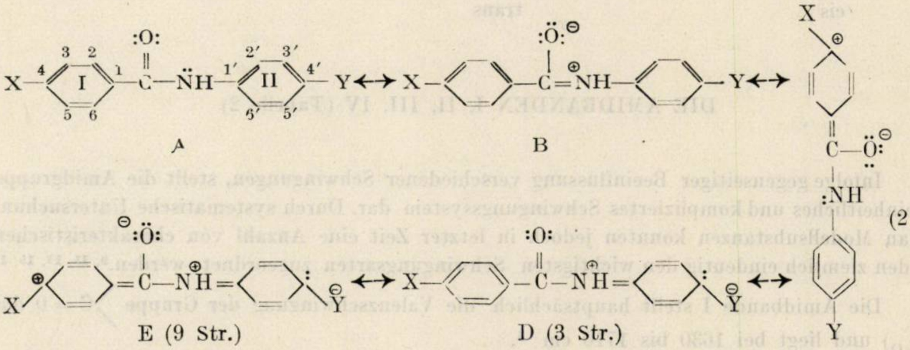
* Nach einem Diskussionsbeitrag von G. Ostrogovich (15.VII.1963).

[17] T. Miyazawa, T. Shimanoukhi und S. Mizushima, *J. Chem. Phys.*, **24**, 408 (1956); **29**, 611 (1958).

## ANALYSE DER AMIDBANDEN I UND IV

Die Amidbande I ist im allgemeinen gut bekannt und verdient auch in unserem Falle besondere Beachtung, da der vergleich der Wellenanzahlen wo diese Banden anzutreffen sind interessante Rückschlüsse auf die Elektronenverteilung im Molekül gestattet.

Die innere Struktur der untersuchten N-Phenylbenzamide kann durch folgende mesomere Grenzformeln beschrieben werden :



Im Falle des unsubstituierten Benzamids spielen nur die Grenzformeln A und B eine Rolle, während die Beteiligung der Grenzform C unwichtig ist[18]. Durch die $p$-Substitution im Kern I gewinnt auch diese Grenzform Bedeutung und ihr Anteil an der Mesomerie hängt vom Ausmaß der Donator- oder Acceptoreigenschaften des Substituenten ab.[8] Im Falle unserer Verbindungen mit $p'$-Substitution im Kern II müssen auch die Grenzformen D und E formuliert werden.

Werden die gefundenen Werte für N-Phenylbenzamid mit denen des Benzamids verglichen, so darf festgestellt werden, daß auch in diesem Falle nur die Grenzformen A und B von Bedeutung sind. Mit anderen Worten, die Elektronenverteilung in der Amidgruppe wird durch Konjugation mit den zwei Phenylkernen nur sehr wenig verändert.

Über den Einfluß der Substituenten in den $p$-Stellungen der aromatischen Kerne auf die Elektronenverteilung im Molekül läßt sich folgendes sagen :

1. Die $p$-ständige Donatorgruppe im Kern I bewirkt die Verlagerung der Absorption nach kleineren Wellenzahlen (III, Tabelle 2), infolge der Beteiligung der Grenzformen C an der Mesomerie, wodurch der Doppelbindungscharakter der $C = O$-Gruppe abgeschwächt wird. Es tritt also Konjugation der negativierten $C = O$-Gruppe mit dem positivierten aromatischen Kern auf.

2. Ist auch die zweite Donatorgruppe gleichzeitig in der $p'$-Stellung des Kerns II anwesend (IV, Tabelle 2), wird die Verlagerung der Absorption nach kleineren Wellenzahlen noch ausgeprägter. In diesem Falle

---

[18] W. W. Bates und M. E. Hobbs, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 2151 (1951).

ist das unbeteiligte Elektronenpaar der NH-Gruppe zur Konjugation mit der C = O-Gruppe in erhöhtem Maße verfügbar, wodurch der Doppelbindungscharakter dieser Gruppe noch mehr geschwächt wird, während sich die Grenzform B an der Mesomerie stärker beteiligt.

3. Bei *p*'- und *p,p*'-ständigen Acceptorengruppen im Kern II (V, Tabelle 2) bzw. in den Kernen I und II (VI, Tabelle 2) liegen die Verhältnisse genau umgekehrt, wodurch die Verlagerung der Absorption nach wesentlich größeren Wellenzahlen leicht erklärt werden kann. Der Doppelbindungscharakter der C = O-Gruppe wird nicht schwächer und die Grenzformen D müssen sich an der Mesomerie entsprechend beteiligen.

4. Sind die Donator- und Acceptorgruppen in den *p*-Stellungen gleichzeitig anwesend (VII und VIII, Tabelle 4) ergibt sich ein weitgehender Ausgleich der gegensätzlichen Wirkungen auf den Bindungscharakter der C = O-Gruppe. Dies geht eindeutig aus der Lage der Amidbanden I hervor, die nahezu bei derselben Wellenzahl wie die des N-Phenylbenzamids liegen.

Die sehr verschiedene allgemeine Elektronenverteilung in den beiden isomeren Verbindungen wird davon jedoch keineswegs betroffen. Der Vergleich der Werte der Amidbande IV ($\delta_{\mathrm{C}\angle_{\mathrm{N}}^{\mathrm{O}}}$) würde hier ein treffendes Bild ergeben. Da aus der Literatur noch keine konkreten ähnlichen Fälle bekannt sind, sind wir bei der Deutung der Amidbande IV etwas zurückhaltend. Während die sogenannte „contrapolarisierte" Verbindung von W. A. Ismailsky (VIII, Tabelle 2) die Amidbande IV bei 655 cm$^{-1}$ aufweist, beinahe, wie die des N-Phenylbenzamids, und somit auch keine Konjugation des ganzen Systems erkennen läßt, absorbiert unsere Verbindung (VII, Tabelle 2) bei 560 cm$^{-1}$, also bei weit kleineren Wellenzahlen. Wir können auch diese Tatsache als Hinweis für eine weitgehende Konjugation des Systems ansehen, wahrscheinlich mit überwiegender Beteiligung der Grenzformen E und D an der Mesomerie. Dieses Ergebnis steht auch mit der intensiveren Absorption der Verbindung in längerwelligen UV-Bereichen in vollem Einklang.

Aus Tabelle 2 geht noch hervor, daß die zugeordneten Amidbanden I aller an Kristallen untersuchten Verbindungen um 15 bis 30 cm$^{-1}$ tiefer liegen, als die entsprechenden in Lösungen gewonnenen Werte. Dies ist durch die Bildung von Wasserstoffbrücken in den Kristallen zu erklären, die die polaren Grenzformen begünstigen.

## DIE IR-BANDEN DER $NO_2$-GRUPPEN (Tabelle 3)

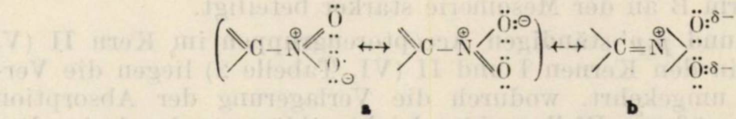
In der Literatur[13, 16, 19] werden für die IR-Banden der aromatisch gebundenen Nitrogruppe folgende Wellenzahlen angegeben:

| | |
|---|---|
| für die asymm. Valenzschwingung -$NO_2$ . . . . | 1500—1560 cm$^{-1}$ |
| für die symm. Valenzschwingung -$NO_2$ . . . . . | 1300—1360 cm$^{-1}$ |
| für die Valenzschwingung der Bindung C—N. . . | 800— 880 cm$^{-1}$[20] |

---

[19] R. D. Kross und V. A. Fassel, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 4225 (1956).

Mit dem Grade der Konjugation wächst der Charakter der Einfachbindung in der Nitrogruppe, wodurch sich die Frequenzen $\nu_{NO_2}$ nach kleineren und die Frequenzen $\nu_{C-N}$ nach größeren Werten verlagern:



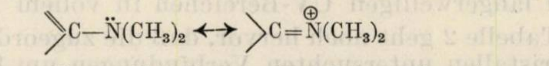
Im Falle von *aci*-Nitroderivaten, also bei einem besonders großen Übergewicht der b-Form, stellte man neuerdings[20] sogar Werte von 1205 bis 1316 cm$^{-1}$ und 1040 bis 1175 cm$^{-1}$, für $\nu_{NO_2}$ sowie Werte von 1587 bis 1605 cm$^{-1}$ für $\nu_{C-N}$ fest.

Die gefundenen Banden (Tabelle 3) ließen sich leicht zuordnen. Ihr Vergleich zeigt, daß, wenn die NO$_2$-Gruppe in *p*-Stellung zu NH liegt, kleinere Wellenzahlen für $\nu_{NO_2}$ und größere Wellenzahlen für $\nu_{C-N}$ auftreten, also Konjugation stattfindet, während die *p*-ständige Nitrogruppe gegenüber dem Carbonylanteil der Carbonamidgruppe keine Konjugation der Nitrogruppe erkennen läßt. Die erwähnte Konjugation begünstigt die Beteiligung der Grenzformen D und E an der Mesomerie.

## DIE IR-BANDEN DER N(CH$_3$)$_2$-GRUPPEN (Tabelle 3)

Die IR-Absorption der Aryldialkylamingruppen wird durch die Valenzschwingung der >C—N-Bindung ($\nu_{C-N}$) gekennzeichnet, deren starke Banden bei 1360 — 1310 cm$^{-1}$ liegen.[13, 16]

Im Falle unserer Verbindungen fanden wir für diese Banden Werte zwischen 1 345 und 1 377 cm$^{-1}$. Diejenigen Verbindungen weisen höhere Werte auf (VII und III, Tabelle 3), in denen die Amingruppe in *p*-Stellung zum Carbonylanteil der Carbonamidgruppe steht, wodurch stärkere Konjugation mit dem aromatischen Kern eintritt und die Bindung einen höheren Grad an Doppelbindungscharakter erlangt, was den Anteil der Grenzformen C und E an der Mesomerie vergrößert.



## SCHLUSSFOLGERUNG

Es wurde von einem Disazofarbstoff (Col. III) ausgegangen, dessen Absorptionsspektren (Bild 1) additiven Charakter haben, aber eine gewisse gegenseitige Beeinflussung der Substituenten über die zentrale Carbonamidgruppe doch nicht ganz ausschließen, wobei sich die Frage nach der inneren Struktur von Carbonamidgruppen ergab.

Wir bestimmten zunächst die UV-Absorption einiger N-Phenylbenzamide, in denen, durch zweckmäßige Zuordnung von Donator- und

---

[20] H. TENER, C. SAVIDES und C. N. R. RAO, *Spectrochim. Acta*, **10**, 431 (1963).

Acceptorgruppen in den *p*-Stellungen, eine wesentlich stärkere gegenseitige Beeinflussung der Substituenten über die zentrale Carbonamidgruppe möglich ist (z.B. unsere Verbindung VII) als in den sogenannten „contrapolarisierten" Verbindungen (z.B. die Verbindung VIII von W. A. Ismailsky).

Die UV-Spektren (in Äthanol, Bild 2) dieser Verbindungen ließen im Falle der „contrapolarisierten" Verbindung (Verbindung VIII) keine Konjugation der Kette über die zentrale Carbonamidgruppe erkennen, während sich die isomere Verbindung (Verbindung VII) mit Donatorgruppe gegenüber dem Carbonylanteil und Acceptorgruppe gegenüber dem Amidanteil, als stark konjugiertes System auswies. Um das unterschiedliche Verhalten zu erklären, wurde sowohl auf die Möglichkeit der Verschiebung eines ev. Amid-Iminol-Gleichgewichts, als auch auf die *p*-π-Konjugation der zentralen Carbonamidgruppe hingewiesen.

Zur weiteren Klärung der Frage nahmen wir die IR-Spektren derselben Verbindungen (I—VIII) auf, sowohl in symm. Tetrachloräthanlösungen (Bilder 3 a—f) als auch in Nujol-Suspensionen (Bilder 4 a—f). Die den charakteristischen Schwingungen zugeordneten Werte wurden in Tabellen zusammengefaßt (Tabelle 1—3).

Das Studium dieser IR-Spektren ergibt eine Reihe von Erkenntnissen, darunter vor allem die eindeutige Entscheidung zu Gunsten der Amidstruktur, während für die Existenz von „Iminol"-Formen keinerlei Anhaltspunkte vorliegen. Da unsere Verbindung (VII), die günstigsten Voraussetzungen für das Auftreten einer solchen Form bietet, dürfte diese Feststellung auch ganz allgemein als gültiger Beweis für die Amidstruktur der Carbonamidgruppe der acyclischen Säureamide gelten.

Die untersuchten *p*-substituierten N-Phenylbenzamide stellen konjugierte Systeme dar, deren Zustand durch die Mesomerie beschrieben wird. Es ergab sich, daß im Falle des N-Phenylbenzamids selbst, die Grenzformen A und B ein großes Gewicht haben, während durch die *p*-Substitution die Beteiligung der anderen Grenzformen an der Mesomerie viel bedeutender wird. Donatorgruppen im Kern I begünstigen die Grenzformen C und E und schwächen den Doppelbindungscharakter der Carbonylgruppe, während Acceptorgruppen im Kern II vor allem die Beteiligung der Grenzform Dan der Mesomerie vergrößert.

Sind die Donator- und Acceptorgruppen in den *p*-Stellungen (VII und VIII) gleichzeitig anwesend, so werden die gegensätzlichen Wirkungen auf den Bindungscharakter der C = O-Gruppe ausgeglichen und die Position der Amidbande I in beiden Fällen liegt nahezu bei derselben Wellenzahl, wie die des N-Phenylbenzamids.

Die verschiedene allgemeine Elektronenverteilung in den beiden isomeren Verbindungen wird jedoch durch die Bewertung der Amidbande IV gut ersichtlich. Die Lage dieser Bande weicht im Falle der „contrapolarisierten" Verbindung von W. A. Ismailsky (VIII) kaum von der des N-Phenylbenzamids ab, weist somit auf einen relativ geringen Konjugationsgrad hin, mit dem überwiegenden Anteil der Grenzformen A und B an der Mesomerie. Die nach wesentlich kleineren Wellenzahlen verlagerte Position der Amidbande IV unserer Verbindung (VII) würde dagegen eine weitgehende Konjugation des Systems und stärkere Beteiligung der Grenzformen E, D und C erkennen lassen. In vollem Einklang mit dieser Bewertung liegen die von uns gefundenen IR-Banden der Nitrogruppen und der Dimethylamingruppe, wobei letztere die Grenzformen C besonders begünstigt, sowie die bereits erwähnte intensivere Absorption der Verbindung in längerwelligen UV-Bereichen.

Die an Kristallen gewonnenen Werte für $\nu_{N-H}$ und die Amidbande I sind, gegenüber der in Lösung festgestellten Positionen, in allen Fällen nach kleineren Wellenzahlen verlagert. Dieses Ergebnis entspricht der Assoziierung von Molekülen über Wasserstoffbrücken. Die an Kristallen gefundenen $\nu_{N-H}$-Werte lassen auch die klare Bevorzugung der sterischen *trans*-Formen erkennen.

Es läßt sich feststellen, daß in den untersuchten acyclischen Säureamiden die Carbonamidgruppe eindeutig Amid-Charakter besitzt, während für das Auftreten einer tautomeren „Iminol"-Form keinerlei Anhaltspunkte vorliegen; daß die Verbindung dieser Gruppe mit unsubstituierten aromatischen Kernen keine wesentliche Änderung der Mesomerie bewirkt; und schließlich, daß Substituenten in den aromatischen Kernen bedeutsamen Einfluß auf die Elektronenverteilung im System ausüben, dessen Richtung und Ausmaß vom Donator- und Acceptorcharakter dieser Substituenten abhängt und welche das Überwiegen bestimmter Grenzformen begünstigen.

Revue Roumaine de Chimie, 9, 319--324 (1964)

# FREE RADICALS IN ENZYMATIC REACTIONS. I

## FREE RADICAL FORMATION IN THE COERULOPLASMIN-*p*-PHENYLENEDIAMINE SYSTEM

CLAUDE NICOLAU, OSWALD HÖRER, ERNEST THOMAS, EUGENIA STROESCU and IANCU PASCARU

Research Centre of the Ministry of Health, Bucharest

*Received February 5, 1964*

Based upon optical spectroscopy and EPR data, the formation of a free radical is evidenced as a transient product of the oxidation of *p*-phenylenediamine by coeruloplasmin. This product is different from that formed during the oxidation of *p*-phenylenediamine by bromine water.

As early as 1939, the oxidation of *p*-phenylenediamine by bromine in aqueous solution was studied by Michaelis, [1] who noted the appearance of a free radical characterized by an absorption band at 462 mμ, which included likewise a band with a maximum at 479 mμ. Its life time was the shortest in the series of free radicals corresponding to the substituted *p*-phenylenediamine derivatives. In an investigation on the reaction of *p*-phenylenediamine enzymatic oxidation by coeruloplasmin, Walaas and Walaas [2] found an absorption band in the same range, attributed to the same free radical.

By means of EPR spectroscopy, Nakamura [3] detected a free radical produced during a similar reaction, that of hydroquinone oxidation in the presence of laccase.

The purpose of the present investigation was to establish whether the free radical obtained from the *p*-phenylenediamine oxidation by bromine water is identical to that produced during the enzymatic oxidation.

---

[1] L. Michaelis, *J. Amer. Chem. Soc.*, **61**, 1981 (1939).

[2] E. Walaas and O. Walaas, *Arch. Biochem. Biophys.*, **95**, 151 (1961).

[3] T. Nakamura, "Free Radicals in Biological Systems", Blois Academic Press, 1961, p. 169.

## EXPERIMENTAL

The coeruloplasmin was obtained by passing the eluate of a dialyzed rat serum over a DEAE-cellulose column, according to Deutsch [4] and Correni *et al.* [5]

The *p*-phenylenediamine-hydrochloride substrate (Schuchard) was utilized in mother solutions at concentrations of $1.15 \times 10^{-2}$ M. An acetic acid — sodium acetate buffered solution 0.4 M, pH 5.50 ± 0.05, indicated by Ravin, [6] was used.

The composition of the enzyme-substrate system varied, depending on the experiment, mention being made in each case.

For electron paramagnetic resonance studies, an 171 kHz field-modulated spectrometer was used. The spectrometer operates in the X-band, and is provided with a rectangular cavity. The spectrum recorded on an automatic pen-recorder was the first derivative of the absorption band.

All the measurements were carried out at room temperature. Optical absorption spectra were obtained with a recording spectrophotometer "Graphi Spectral" Jouan.

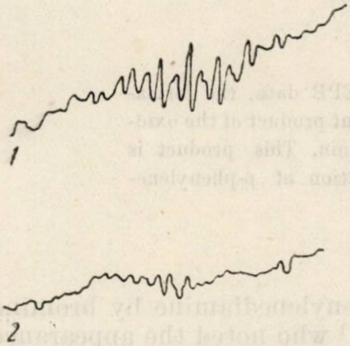


Fig. 1. — EPR spectrum of the free radical formed in the oxidation system: *1.* enzymatic (coeruloplasmin $3\times10^{-4}$ M + *p*-phenylenediamine $5.75\times10^{-3}$M in acetate buffer 0.4 M); *2.* by bromine water (Br$_2$ $4 \times 10^{-4}$M + *p*-phenylenediamine $5.75 \times 10^{-3}$M, in acetate buffer 0.4 M).

## RESULTS

The system obtained from coeruloplasmin $3\times10^{-4}$ M, and *p*-phenylenediamine $5.75\times10^{-3}$ M in acetate buffer, at pH = 5.5 showed an EPR spectrum with a 16-line hyperfine structure (Fig. 1).

This spectrum disappears within about 30 minutes from the beginning of the reaction.

The spectrum is centred at g = 2.00, and the total line width is about 40 g. The maximum intensity obtained after 10 minutes from the beginning of the reaction indicates the presence of about $3.5\times10^{15}$ unpaired spins/g.

During the oxidation of the same *p*-phenylenediamine concentration of $5.75\times10^{-3}$ M by bromine water, a completely different EPR signal occurs, with a life time of about 4—5 minutes.

---

[4] H. F. Deutsch, *Clinica Chim. Acta*, **5**, 460 (1960).
[5] E. Correni and D. Anania, Unpublished work, 1963.
[6] H. Ravin, *J. Lab. Clin. Med.*, **58**, 161 (1962).

The occurrence of two overlapping bands in the optical spectrum was observed in the range 460—480 mμ for the same system (Fig. 2).

The two bands formed a single flattened maximum located at the beginning (1 minute after incubation) at 480 mμ, which increases, and apparently shifts to the higher wavelengths of 535 mμ, being ultimately included in the final product of the reaction.

In order to define with greater accuracy the two absorption band ratio in the 460 — 480 mμ range,[1] a correction was tentatively introduced to account for the spectral component corresponding to the final product of the reaction which partially overlaps the investigated band. Accordingly, the following procedure was used :

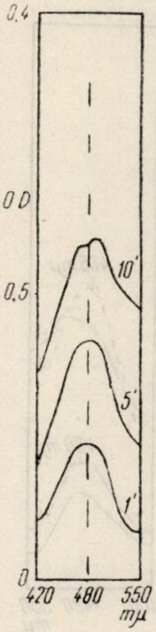


Fig. 2.—The absorption spectrum of the system in the range 420–550 mμ ; sample = coeruloplasmin $3 \times 10^{-5}$M + *p*-phenylenediamine $1.15 \times 10^{-3}$M in acetate buffer 0.4 M ; control = coeruloplasmin $3 \times 10^{-4}$M in acetate buffer 0.4 M.

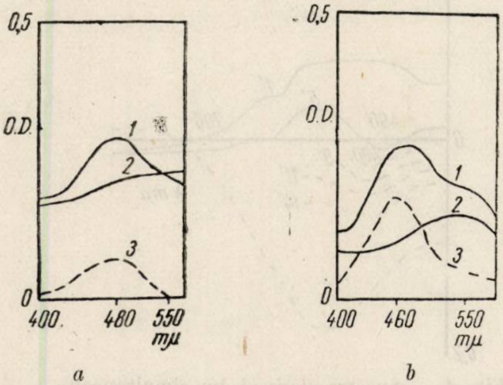


Fig. 3. — Absorption spectra of the system of enzymatic and non-enzymatic oxidation of *p*-phenylenediamine.
3*a* corresponds to the system : coeruloplasmin $3 \times 10^{-5}$M + *p*-phenylenediamine $1.15 \times 10^{-3}$M in acetate buffer 0.4 M 10′ after incubation ;
3*b* corresponds to the system : $Br_2$ $2.5 \times 10^{-3}$M + + *p*-phenylenediamine $1.15 \times 10^{-3}$M in acetate buffer 0.4 M :
*1* – before $N_3Na$ addition ; *2* – after $N_3Na$ addition ; *3* – the curves deduced by difference.

Into the cuve containing the sample (buffer + coeruloplasmin + *p*-phenylenediamine compared to a control free of *p*-phenylenediamine) a sodium azide solution was added at 12′30″ after incubation. As shown in figure 3 *a*, the apparent maximum at 480 mμ is suppressed, while the band at 535 mμ is enhanced. The evaluation of the product eliminated by azide addition leads to the construction of the dashed curve corresponding to the intermediate product, with a single apparent maximum at 475 mμ.

The same procedure was used in the reaction of oxidation by bromine water, and a band with the main maximum shifted to 460 mμ (Fig. 3 *b*) was differentially revealed.

In order to check the differences of about 15 mμ, found in previous experiments, between the main maxima of the two radicals, the absorption band shiftings were observed by simultaneously comparing both reactions in the spectrophotometer cuves. The free radical produced during the oxidation by bromine water could be no more detected approximately 4—5 minutes after incubation, while the corresponding product in the reaction with coeruloplasmin disappeared only at about 30 minutes after incubation. These data may be derived both from optical and EPR determinations. Figure 4 shows the overlapping absorption spectral curves, the positive part referring to the reaction with bromine, while the negative one to the reaction with the enzyme. The appearance of a detached maximum at 460 mμ is noted 5 minutes after incubation. This corresponds to the disappearance of the free radical from the cuve containing bromine. The minimum shifts further to 480 mμ, tending to be included in the band of the final product. This shift is due to the increase of the concentration of the intermediate product in the coeruloplasmin-containing cuve.

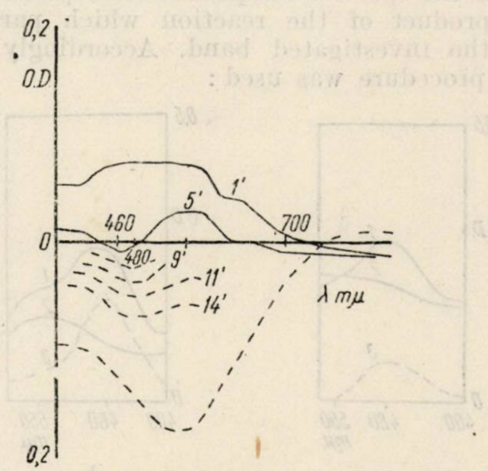


Fig. 4. — Spectra derived by simultaneous comparison of the oxidation by bromine water and coeruloplasmin.

System: *p*-phenylenediamine 1.15 × $10^{-3}$M + coeruloplasmin 3 × $10^{-5}$ M against: *p*-phenylenediamine 1.15 × $10^{-3}$ M + $Br_2$ 2.5 × $10^{-3}$M, both in acetate buffer 0.4 M.

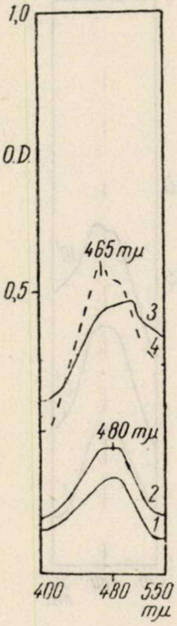


Fig. 5. — Spectra of the intermediate product of the enzymatic reaction before and after bromine water addition to the system:

*1*—1′ after incubation; *2*—5′ after incubation; *3*—7′ after incubation (2′ after bromine water addition); *4*—10′ after incubation (5′ after bromine water addition).

Adding bromine water to the enzymatic system, 7–8 minutes after incubation, we could detect the shifting of the main absorption maximum of the intermediate product.

The main band is deplaced from 480 mμ, with obvious modifications in the shape of the curve (Fig. 5). The systematically enhanced values of the extinction are due, of course, to the overlapping with the 535 mμ band.

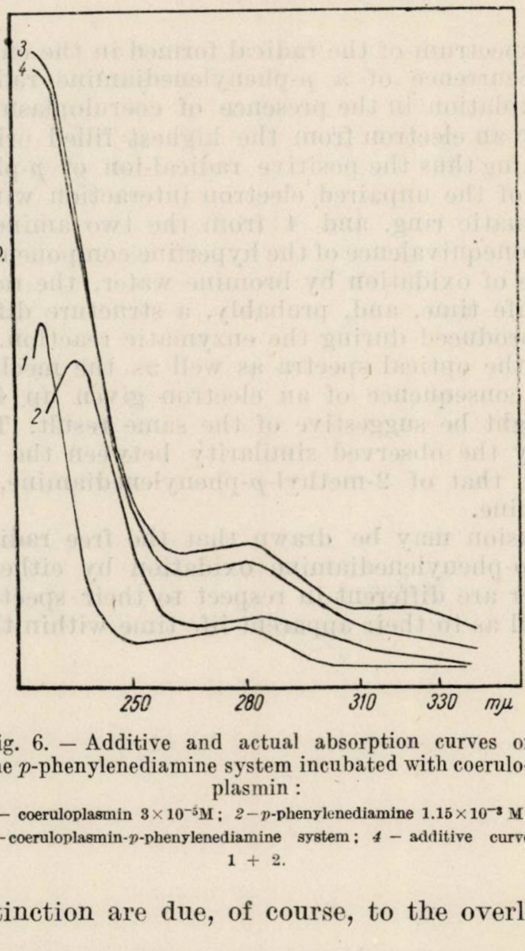


Fig. 6. — Additive and actual absorption curves of the *p*-phenylenediamine system incubated with coeruloplasmin :

1 – coeruloplasmin $3 \times 10^{-5}$M ; 2 – *p*-phenylenediamine $1.15 \times 10^{-3}$ M ; 3 – coeruloplasmin-*p*-phenylenediamine system ; 4 – additive curve 1 + 2.

In order to verify whether the maxima obtained in the 460–480 mμ range were neither due to coeruloplasmin, as suggested by Blumberg *et al.*, [7] nor to *p*-phenylenediamine, [3] the spectra of both substances were recorded, the dilutions being those mentioned above.

The analysis of the absorption curves in the 220–340 mμ range, for the coeruloplasmin-*p*-phenylenediamine system shows the appearance of a maximum at about 320—325 mμ on the actual curve of the system (Fig. 6). This maximum might be attributed to another intermediate product of the reaction of oxidation.

---

[7] E. Blumberg, P. Aisen, A. G. Morell, J. Eisinger and I. H. Scheimberg, *J. Biol. Chem.*, **238**, 1675 (1963).

## CONCLUSIONS

The EPR spectrum of the radical formed in the enzymatic reaction indicates the occurrence of a *p*-phenylenediamine radical. Indeed, as a result of the oxidation in the presence of coeruloplasmin, *p*-phenylenediamine gives up an electron from the highest filled orbital of the aromatic ring, forming thus the positive radical-ion of *p*-phenylenediamine. Nonequivalence of the unpaired electron interaction with the 8 protons (4 from the aromatic ring, and 4 from the two amine groups) is evidenced by the nonequivalence of the hyperfine components and splittings.

In the case of oxidation by bromine water, the radical formed has both a shorter life time, and, probably, a structure differing from that of the radicals produced during the enzymatic reaction.

Moreover, the optical spectra as well as the mechanism of radical formation as a consequence of an electron given up from the highest filled orbital might be suggestive of the same result. This fact may be accounted for by the observed similarity between the spectrum of this radical rather to that of 2-methyl-*p*-phenylenediamine, than to that of *p*-phenylenediamine.

The conclusion may be drawn that the free radicals produced in the process of *p*-phenylenediamine oxidation by either coeruloplasmin or bromine water are different in respect to their spectral and magnetic behaviour as well as to their apparent life time within the system.

Revue Roumaine de Chimie, 9, 325—329 (1964)

# FREE RADICALS IN ENZYMATIC REACTIONS. II.

## THE ACTION OF $Fe^{2+}$ IONS ON FREE RADICAL FORMATION IN THE COERULOPLASMIN-*p*-PHENYLENEDIAMINE SYSTEM

CLAUDE NICOLAU, ERNEST THOMAS, OSWALD HÖRER and EUGENIA STROESCU

Research Centre of the Ministry of Health, Bucharest

*Received* ***February*** *5, 1964*

From optical spectroscopy and EPR data, it follows that the influence of $Fe^{2+}$ ions on the enzymatic oxidation by coeruloplasmin occurs mainly during the stage of the free radical formation, in contrast to the *p*-phenylenediamine oxidation by bromine water. Their action is antagonistic to that of DPNH. Consequently, the work provides support for the hypothesis of an enzyme-substrate complex formation, having the characteristics of a free radical.

The investigations concerning the influence of $Fe^{2+}$ ions upon NN′-dimethyl-*p*-phenylenediamine[1,2] oxidation in the enzymatic system with coeruloplasmin proved that $Fe^{2+}$ ions are more active than $Fe^{3+}$ ions. Curzon [1] explains this finding by the existence of a coupled system coeruloplasmin-$Fe^{2+}$, the latter being oxidized at the highest valence state, while $Fe^{3+}$ ions interferes directly in the reaction of the substrate oxidation.

Our purpose was to study the influence of $Fe^{2+}$ ions on the free radical formation in the oxidation system coeruloplasmin-*p*-phenylenediamine.

## EXPERIMENTAL

The coeruloplasmin eluate was prepared by passing the dialyzed rat serum over a DEAE-cellulose column according to Deutsch. [3]

The substrate *p*-phenylenediamine HCl (Suchard) was used in mother solution at a concentration of $1.15 \times 10^{-2}$ M.

---

[1] G. CURZON, *Biochem. J.*, **79**, 656 (1961).
[2] G. CURZON, *Biochem. J.*, **77**, 66 (1960).
[3] H. F. DEUTSCH, *Clinica Chim. Acta*, **5**, 460 (1960).

As buffer, the acetic acid – sodium acetate solution 0.4 M, pH 5.50 ± 0.05 was utilized, according to Ravin's indication.[4]

$Fe^{2+}$ ion, as $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ was used at the concentration of 10 μg/ml.

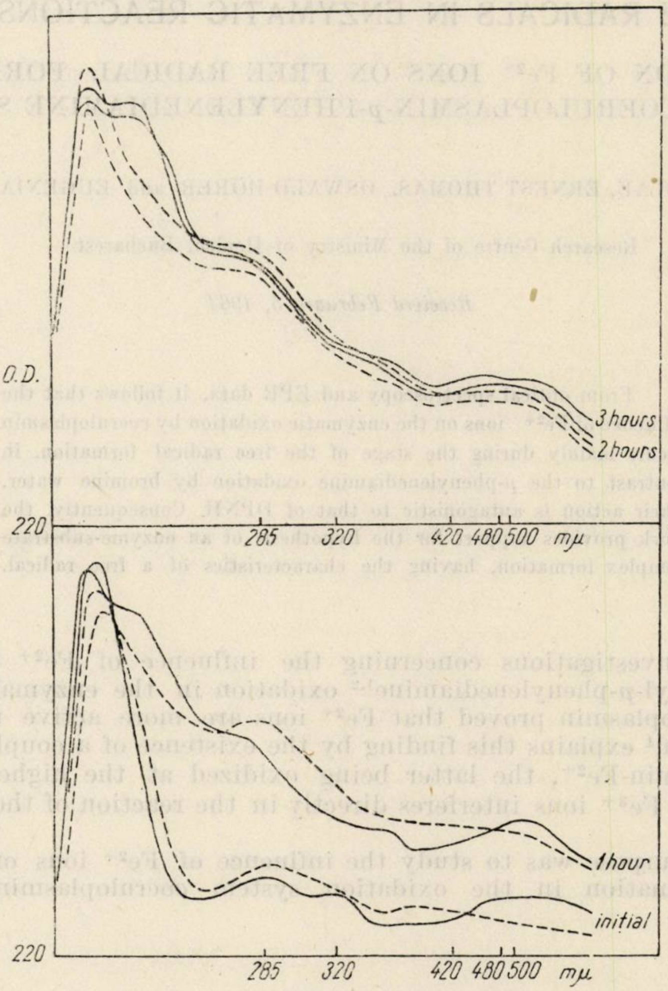


Fig. 1. – Absorption spectral variation of the system: coeruloplasmin $3 \times 10^{-5}$ M-*p*-phenylenediamine $1.15 \times 10^{-4}$M in acetate buffer 0.4 M *versus* the period of incubation (solid curves) and the influence of dithionite addition at the indicated intervals (dashed curves).

The concentration of reduced diphosphopiridine nucleotide was $4 \times 10^{-4}$ M.

The optical and electron paramagnetic resonance spectra were recorded as previously stated.[5]

---

[4] H. Ravin, *J. Lab. Clin. Med.*, **58**, 161 (1962).

[5] Cl. Nicolau, O. Hörer, E. Thomas, E. Stroescu and I. Pascaru, Rev. Roumaine Chim., **9**, 319 (1964).

We report first the results concerning the influence of $Fe^{2+}$ ion on the qualitative progress of the reaction. Figure 1 represents the spectral absorption curves recorded at every hour after the incubation of the system coeruloplasmin-*p*-phenylenediamine in buffered solution. The development of the spectrum should last about 25 minutes. The dashed curves represent the corresponding spectra for different periods after the treatment of the system with sodium dithionite.

Primarily, the appearance of a band at 320 mμ, and one at 535 mμ may be noticed; the former corresponds to an intermediate product,[5] while the latter to the final oxidation product. It seems that sodium dithionite causes the spectrum to recover its initial shape.

The other solid curves represent the shifting of the first maximum from 235 – 240 mμ to 230 mμ, the appearance of a shoulder at about 245 mμ, and the marked enhancement of the maximum from 535 mμ with a subsequent flattening after 2 hours. The dashed curves corresponding to the dithionite addition bring back the first maximum to about 235 mμ, suppress the maximum at 245 mμ, and affect less and less the spectral range. At the same time, one notices a systematic increase of the extinction values, and an enhancement toward lower wavelengths. This is probably due to the turbidity produced by a suspension which appears at the bottom of the vessel after 24 hours.

On the other hand, it was experimentally proved that ferric ions have an action on the enzymatic oxidation of *p*-phenylenediamine by coeruloplasmin. On the contrary, $Fe^{2+}$ ions greatly modify the rate of the final product formation, [1, 2] affecting as well the slope of the photometric curves at 535 mμ against the period of incubation.

Free radical formation in the enzymatic oxidation was compared with that taking place in the *p*-phenylenediamine reaction with bromine water, in the presence of $Fe^{2+}$ and $Fe^{3+}$ ions in buffered solution. In the process of oxidation of $Fe^{2+}$ ions to $Fe^{3+}$ ions by bromine water, a maximum at 242 mμ is detected. Consequently, the band in figure 1, corresponding to this wavelength, should be accounted for by $Fe^{3+}$ ions formation, probably as a result of $Fe^{2+}$ ions oxidation by athmospheric oxygen under the influence of coeruloplasmin.

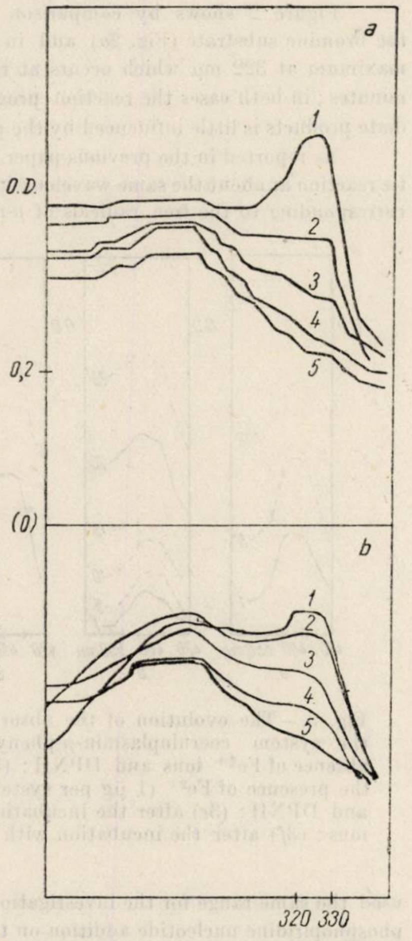


Fig. 2. — Absorption curves recorded at different time intervals (minutes) from the beginning of *p*-phenylenediamine oxidation by bromine water.

*a*: *p*-phenylenediamine $1.15 \times 10^{-3}$M + $Br_2$ $2.5 \times 10^{-3}$M in acetate buffer 0.4 M.

1. 1 minute;
2. 3.58 minutes;
3. 6.5 minutes;
4. 10.5 minutes;
5. 20 minutes.

*b*: *p*-phenylenediamine $1.15 \times 10^{-3}$M + Br $2.5 \times 10^{-3}$M + $Fe^{2+}$ 1 μg per system:

1. 0.5 minute;
2. 3.5 minutes;
3. 6 minutes;
4. 10.5 minutes;
5. 20 minutes.

Figure 2 shows by comparison the absorption curves representing the oxidation of the bromine substrate (Fig. 2*a*) and in the presence of $Fe^{2+}$ ions (Fig. 2*b*) versus time. The maximum at 322 mμ which occurs at the beginning, disappears almost completely within 20 minutes; in both cases the reaction progresses in a similar way; the life time of these intermediate products is little influenced by the presence of $Fe^{2+}$ ions, since they are obviously identical.

As reported in the previous paper, [5] a free radical can likewise be detected in the enzymatic reaction at about the same wavelength. Since data on the maxima in the range 460 and 480 mμ, corresponding to the free radicals of *p*-phenylenediamine oxidation [5,6] are more numerous, we used the same range for the investigation of the inhibitory effect of $Fe^{2+}$ ions and reduced diphosphopiridine nucleotide addition on the system of reaction. We proposed to check the antagonism of both substances to the reaction of radical formation.

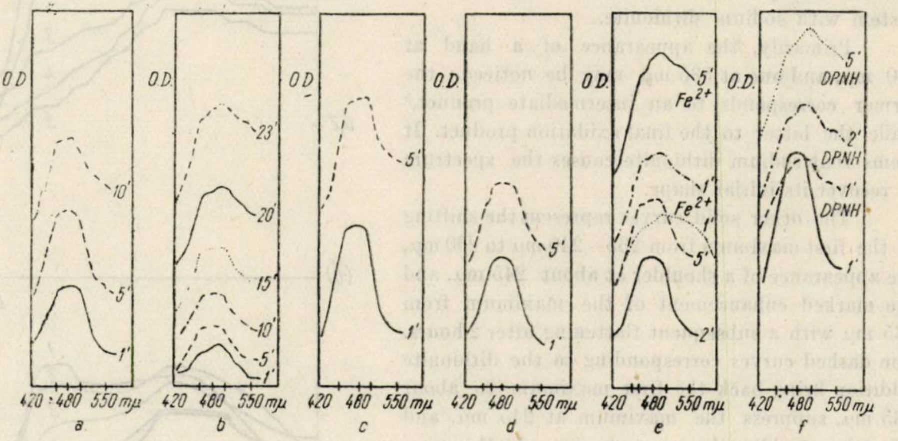


Fig. 3. — The evolution of the absorption spectrum corresponding to the free radical in the system coeruloplasmin-*p*-phenylenediamine *versus* time (minutes); (3*a*) in the absence of $Fe^{2+}$ ions and DPNH; (3*b*) in the presence of DPNH ($4 \times 10^{-5}$M); (3*c*) in the presence of $Fe^{2+}$ (1 μg per system); (3*d*) in the simultaneous presence of $Fe^{2+}$ ions and DPNH; (3*e*) after the incubation with DPNH with a subsequent addition of $Fe^{2+}$ ions; (3*f*) after the incubation with $Fe^{2+}$ ions and the subsequent addition of DPNH.

Figure 3 represents the evolution of the free radical in the absence of $Fe^{2+}$ ions and DPNH (fig. 3*a*), and in the presence of every additive isolated (Fig. 3*b* and *c*), in a simultaneous mixture (Fig. 3*d*), and successively (Fig. 3*e* and 3*f*). The following results may be derived:

DPNH, as mentioned by Walaas and Walaas,[7] reduces the formation rate of the free radical (Fig. 3*b*), having an action antagonistic to $Fe^{2+}$ ions (Fig. 3*d*).

The preservation of the band at 535 mμ brings evidence for the reduced action of DPNH addition on the final product (Fig. 3*e*). The presence of $Fe^{3+}$ ions either partially regenerates the free radical (Fig. 3*e*), or preserves it, as compared to DPNH (Fig. 3*f*).

These data are also confirmed by electron paramagnetic resonance spectra which point to an enhancement of the signal to $Fe^{2+}$ ions addition, and to its decrease in the presence of DPNH.

---

[6] L. Michaelis, *J. Amer. Chem. Soc.*, **61**, 1981 (1939).

[7] E. Walaas and O. Walaas, *Arch. Biochem. Biophys.*, **95**, 151 (1961).

## CONCLUSIONS

Our results on the action of $Fe^{2+}$ ions on the free radical formation in the enzymatic reaction of *p*-phenylenediamine oxidation by coeruloplasmin may suggest that $Fe^{2+}$ ions interfere mainly in the reaction of the radical formation. At the same time, $Fe^{2+}$ ion is quickly oxidized at the highest valence state. Moreover, the reaction of the free radical transformation seems to be less affected by the presence of $Fe^{2+}$ ions. The action of DPNH is actually antagonistic to the free radical formation, while inactive to its transformation in the final product.

The fact that, in contrast to the enzymatic reaction, in the bromine oxidation of *p*-phenylenediamine, the free radical formation and consumption are not significantly influenced by the presence of ferrous ions, generally confirms Curzon's hypothesis [1] of a coupled enzymatic system. However, the present paper shows that the action of $Fe^{2+}$ ions occurs mainly in the stage of the free radical formation; on the other hand, this apparently confirms the hypothesis concerning the formation of the complex enzyme-substrate, having the characteristics of a radical-ion different from the free radical appearing in the reaction of bromine oxidation which is little influenced by the presence of $Fe^{2+}$. [5]

Revue Roumaine de Chimie, 9, 331--336 (1964)

# LE CARACTÈRE CHIMIQUE HÉRÉDITAIRE DES FORMES BIOLOGIQUES ET SA VARIABILITÉ

## Cas de l'espèce «Zea mays»

MIRCEA IONESCU et SILVIA IONUȚ-CARAGIANI

Institut Agronomique « N. Bălcescu » de Bucarest

*Reçu le 20 février 1964*

La variabilité chimique d'une même forme biologique appartenant à l'espèce « Zea mays » présente des régularités, car les limites de cette variabilité sont entre elles dans un rapport inversement proportionnel. L'existence de ce rapport permet que la moyenne des valeurs, qui exprime ces limites de la variabilité, soit, dans tous les cas, la même (constante), pour la même forme biologique. Cette valeur moyenne exprime le caractère chimique héréditaire d'une forme biologique ; elle varie selon la nature de la forme biologique et se modifie sous l'action du milieu en déterminant une variabilité chimique, dont les limites se conditionnent réciproquement, de sorte que la plasticité d'une forme biologique apparaît non seulement comme un phénomène limité, mais aussi comme un phénomène compensé.

Les recherches effectuées par nous et nos collaborateurs sur différentes récoltes de maïs, obtenues en Roumanie durant la période 1934 — 1960, [1] ont démontré que les caractéristiques chimiques des différentes variétés et des hybrides du maïs varient selon les différentes régions pédoclimatiques du pays, où ils sont cultivés.

Les données chimiques apportées par nous — pendant cette longue période de recherches, au cours de laquelle se sont rencontrées dans la culture des différentes variétés et hybrides du maïs les plus diverses conditions pédoclimatiques — peuvent conduire à différentes conclusions, concernant la modification des caractères chimiques du maïs, sous l'influence du milieu et de la nature des différentes formes de l'espèce « Zea mays ».

---

[1] MIRCEA IONESCU et collaborateurs : *Analele I.C.A.R.*, 1935—1940 ; « Porumbul », Studiu monografic, Editura Academiei R.P.R., 1957, p. 151 ; Données non publiées de la Section de technologie de l'Inst. Agricole de Roumanie ; *Probleme agricole*, 6 (1958) ; *Probleme agricole*, (1958), (1961) ; *Probleme actuale de biologie*, Academia R.P.R., 1960 ; *Lucrările științifice ale Inst. Agr. N. Bălcescu*, (1962) ; *Probleme de biochimie, Academia R.P.R.*, 4 (1961) ; *Rev. Chim*,, *Acad. R.P.R.*, (1962), (1963) ; *Probleme agricole*, (1962) ; *Lucrările Inst. Agr. N. Bălcescu*, (1963).

Dans le présent travail nous donnons dans les tableaux 1, 2 et 3 (colonnes 3 et 4), les valeurs maxima et minima déterminées par nous et qui expriment le contenu protéique des variétés dites « Dinte de cal », « Romînesc » et « Portocaliu », cultivées en Roumanie pendant 22 années dans différentes régions pédoclimatiques (à savoir, cultivées pendant les années 1934–1939 et 1945–1960). Ces valeurs expriment les limites de la variabilité protéique pour chaque région pédoclimatique où cette variété a été cultivée, exprimant ainsi la plasticité de chacune des variétés à l'égard de certaines conditions du milieu extérieur.

A l'aide de ces limites de la variabilité protéique nous avons inscrit dans les mêmes tableaux, d'un côté, les valeurs qui expriment la différence entre les limites de la variabilité protéique d'une même variété cultivée dans chacune des différentes régions pédoclimatiques (colonne 5), c'est-à-dire l'amplitude de la variabilité, et, d'un autre côté, les valeurs exprimant la moyenne de ces limites (colonne 6).

*Tableau 1*

**Limites de la variabilité, amplitude et moyenne du contenu protéique de la variété « Dinte de cal », cultivé dans différentes conditions pédoclimatiques**

| Région pédoclimatique de culture | | Nombre d'échantillons étudiés*) | Limites de la variabilité chimique | | Amplitude de la variabilité chimique | Moyenne des limites de la variabilité | Différences par rapport à la moyenne générale |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Maximum | Minimum | | | |
| Crișana du sud-est et Banat occidental | II | 71 | 14,2 | 8,0 | 6,2 | 11.1 | 0,0 |
| Plaine de Munténie et la Dobroudja méridionale | IV | 186 | 13,9 | 8,8 | 5,1 | 11,3 | +0,1 |
| Moldavie du sud-est et versant méridional des Carpates méridionales | VIII | 40 | 13,3 | 8,4 | 4,9 | 10.9 | −0,3 |
| Banat oriental et plaine d'Olténie | | 35 | 13,0 | 8,5 | 4,5 | 10,8 | −0,4 |
| Transylvanie (plateau) | IX | 41 | 13,0 | 9,3 | 3,7 | 11,2 | 0,0 |
| Satu-Mare, Crișana septentrionale et du sud-est | I | 25 | 13,2 | 9,3 | 3,9 | 11,2 | 0,0 |
| Dobroudja septentrionale et Moldavie | V | 27 | 13,1 | 10,1 | 3,0 | 11,6 | +0,4 |
| Maramureş et versants des Carpates orientales | VII | 7 | 12,6 | 9,9 | 2,7 | 11,2 | 0,0 |
| Région des monts Apuseni | XI | 6 | 12,5 | 10,8 | 1,7 | 11,6 | +0,4 |
| Tout le pays . . . . . . . . . . | | 438 | 14,2 | 8,0 | | 11,1 | |

* Récoltes des années 1934–1939 et 1945–1960 (22 récoltes).

*Tableau 2*

**Limites de la variabilité, amplitude et moyenne du contenu protéique de la variété « Rominesc », cultivée dans différentes conditions pédoclimatiques**

| Région pédoclimatique de culture | | Nombre d'échantillons étudiés *) | Limites de la variabilité chimique | | Amplitude de la variabilité chimique | Moyenne des limites de la variabilité | Différences par rapport à la moyenne générale |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Maximum | Minimum | | | |
| Moldavie du sud-est et versant méridional des Carpates méridionales | VIII | 34 | 13,7 | 8,18 | 5,5 | 10,94 | 0,0 |
| Banat occidental et plaine d'Olténie | III | 51 | 13,6 | 9,3 | 4,3 | 11,4 | +0,1 |
| Plaine de Munténie et Dobroudja méridionale | IV | 44 | 13,1 | 9,4 | 3,7 | 11,3 | 0,0 |
| Transylvanie (plateau) | IX | 18 | 12,8 | 9,6 | 3,2 | 11,2 | −0,1 |
| Crişana du sud-ouest et Banat occidental | II | 33 | 12,4 | 9,6 | 2,8 | 11,0 | −0,3 |
| Région des monts Apuseni | XI | 5 | 11,8 | 10,3 | 1,5 | 11,1 | −0,2 |
| Plaine de Transylvanie | X | 3 | 11,2 | 10,1 | 1,1 | 10,7 | −0,6 |
| Tout le pays . . . . . . . | | 188 | 13,7 | 8,18 | — | 10,94 | |

*Récoltes des années : 1934 – 1939 et 1945 – 1960 (22 récoltes).

*Tableau 3*

**Limites de la variabilité, amplitude et moyenne du contenu protéique de la variété « Portocaliu », cultivée dans différentes conditions pédoclimatiques**

| Région pédoclimatique de culture | | Nombre d'échantillons étudiés *) | Limites de la variabilité chimique | | Amplitude de la variabilité chimique | Moyenne des limites de la variabilité | Différences par rapport à la moyenne générale |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Maximum | Minimum | | | |
| Moldavie du sud-est et versant méridional des Carpates méridionales | VIII | 60 | 15,0 | 8,9 | 6,1 | 12,0 | 0,0 |
| Dobroudja septentrionale et Moldavie | V | 105 | 14,9 | 9,4 | 5,5 | 12,2 | +0,2 |
| Région des monts Apuseni | XI | 5 | 14,1 | 10,9 | 3,2 | 12,5 | +0,5 |
| Transylvanie (plateau) | IX | 20 | 13,9 | 10,6 | 3,3 | 12,2 | +0,2 |
| Plaine de Transylvanie | X | 17 | 14,2 | 11,1 | 3,0 | 12,7 | +0,7 |
| Plaine de Munténie et Dobroudja méridionale | IX | 20 | 13,8 | 11,0 | 2,9 | 12,4 | +0,4 |
| Nord de la Moldavie | VI | 16 | 13,4 | 10,7 | 2,8 | 12,1 | +0,1 |
| Banat oriental et plaine d'Olténie | III | 5 | 13,4 | 10,8 | 2,7 | 12,1 | +0.1 |
| Le Maramureş et versants orientaux des Carpates | VII | 3 | 12,8 | 11,9 | 1,0 | 12,3 | +0,3 |

* Récoltes des années : 1934 – 1939 et 1945 – 1960.

L'examen des données inscrites dans ces tableaux permet de formuler les conclusions suivantes :

1. Une seule et même variété manifeste une variabilité chimique différente, suivant les différentes conditions du milieu.

2. Le degré de cette variabilité chimique, subie par une seule et même variété, est mesuré par la différence des valeurs qui expriment les limites de cette variabilité dans les conditions du milieu donné. Cette différence représente l'amplitude de la variabilité ; elle est différente pour la même variété (ou pour la même forme biologique) dans les différentes conditions pédoclimatiques. L'amplitude, qui mesure le degré de la variabilité chimique d'une forme biologique, est, par conséquent, une valeur dépendant de la nature des conditions du milieu.

3. La variabilité chimique d'une seule et même variété représente un phénomène à caractère nécessaire, lequel, d'après nos connaissances, n'a pas été signalé jusqu'à présent ; en effet, les valeurs qui expriment les limites de cette variabilité présentent des régularités : lorsque les limites maxima baissent, les limites minima croissent, ainsi qu'il résulte de l'examen comparatif des données inscrites dans les colonnes 3 et 4 des tableaux 1, 2 et 3.

Il en résulte que les limites de la variabilité chimique peuvent donc prendre des valeurs différentes — suivant l'intensité de l'action modificatrice du milieu — mais ces limites sont conditionnées réciproquement, étant compensées entre elles et déterminant un rapport de proportionnalité inverse.

L'existence de ce rapport — entre les différentes valeurs qui expriment les limites de la variabilité chimique pour différentes conditions de milieu — permet à la moyenne des valeurs qui expriment ces limites, d'être dans tous les cas la même, d'être constante pour la même variété (pour la même forme biologique).

Ces nouveaux faits ressortent de nos données inscrites dans la colonne 6 des tableaux 1, 2 et 3. En effet, les différentes valeurs exprimant la moyenne des limites de variabilité sont les mêmes dans tous les cas, pour une même forme biologique ; ces valeurs expriment ou reflètent, selon nous, le caractère spécifique intrinsèque de la variété, à savoir le caractère héréditaire de cette forme biologique ; ce caractère dépend de la nature de chaque forme biologique, car il est différent pour chaque variété, ainsi qu'il résulte de l'examen comparatif des données inscrites dans la colonne 6 des trois tableaux 1, 2 et 3, où il est de 11,1% pour la variété « Dinte de cal », de 10,9% pour la variété « Romînesc » et de 12,0% pour la variété « Portocaliu ».

Ainsi que le montrent ces données, les différences entre le caractère chimique héréditaire des variétés « Dinte de cal » et « Romînesc » sont faibles ; ce fait est normal et logique, car il fallait s'attendre que les différences entre les formes biologiques de la même espèce soient faibles. Les différences d'ordre morphologique, également très faibles pour les deux variétés, sont en accord avec ces faibles différences chimiques.

Ce rapport de proportionnalité inverse entre les valeurs qui expriment les limites de la variabilité chimique, pour la même variété, en fonction des conditions de milieu, rapport inconnu jusqu'à présent, nous mène nécessairement à la conclusion que l'action modificatrice du milieu, sur une espèce ou sur l'une de ses variétés, est limitée, étant freinée par un facteur intérieur, caractéristique à chaque espèce ou à sa sous-unité : l'hérédité chimique. Ce facteur a la même valeur pour une même variété (forme biologique) et se retrouve dans tous les cas où l'action modificatrice différente du milieu détermine une variabilité chimique différente.

Le caractère chimique héréditaire est donc une constante caractéristique pour chaque forme biologique ; mais la valeur exprimant ce caractère se modifie, sous l'influence du milieu, en déterminant une variabilité chimique, à amplitude comprise entre certaines limites, et dont la valeur dépend de la nature et de l'intensité de l'action modificatrice du milieu.

Les valeurs qui expriment les limites (maxima et minima) de variabilité chimique ne sont cependant pas indépendantes les unes des autres ; elles se conditionnent réciproquement, car nécessairement l'une des limites croît au fur et à mesure que l'autre baisse, de sorte que la moyenne des valeurs exprimant ces limites reste constante. C'est à cause de ces rapports d'interdépendance que les valeurs exprimant la limite maximum de la variabilité sont toujours plus fortes que celles qui expriment le caractère chimique héréditaire, et que celles qui expriment la limite minimum sont toujours plus basses. Ces faits nous mènent à la conclusion que la plasticité d'une forme biologique, qui dépend de son caractère héréditaire, apparaît non seulement comme un phénomène limité, mais aussi comme un phénomène compensé.

Les limites de la variabilité chimique d'une forme biologique ainsi que le caractère chimique héréditaire de cette forme se trouvent donc dans un certain rapport, défini par la relation :

$$\frac{V+v}{2}=k, \qquad (1)$$

où $V$ représente la limite maximum de la variabilité chimique ;
$v$ — la limite minimum de la variabilité chimique ;
$k$ — le caractère chimique héréditaire de l'espèce ou de l'une de ses formes biologiques.

On peut donc établir le caractère chimique héréditaire de toute forme biologique, si l'on détermine pour n'importe quelle région pédoclimatique les valeurs qui expriment les limites de la variabilité chimique pour cette région.

La relation (1) ci-dessus nous permet encore d'établir quelle est la limite supérieure ou inférieure de la variabilité chimique d'une forme biologique, pour n'importe quelle région de culture, si nous connaissons la limite complémentaire de la variabilité chimique de cette forme dans cette région, ainsi que le caractère chimique héréditaire de cette forme biologique, car il résulte de la relation (1) que :

$$V = 2k - v \quad \text{et} \quad v = 2k - V. \tag{2}$$

La généralité des faits trouvés par nous dans le cas des trois variétés d'une même espèce devra se retrouver dans les recherches ultérieures.

## OBSERVATIONS

1. Dans le cas des trois variétés de maïs examinées dans le présent travail, la moyenne des valeurs qui expriment les limites de la variabilité protéique est pratiquement la même pour les différentes régions pédoclimatiques de culture ; les petits écarts existants et inscrits dans la colonne 7 des tableaux 1, 2 et 3 se trouvent généralement dans la limite des écarts permis.

Des écarts un peu plus grands ont été trouvés pour les cas suivants :

*a*. Dans le cas de la variété « Dinte de cal », cultivée dans la région de la plaine de Transylvanie, où les limites de la variabilité protéique déterminées (12,75—8,00) ont atteint pour le caractère héréditaire protéique de la variété une valeur de 10,4% au lieu de 11,2%.

*b*. Dans le cas de la variété « Romînesc », cultivée dans la région de Satu Mare — Crişana septentrionale et du sud-est, ainsi que dans la région de la Dobroudja septentrionale et le plateau de Moldavie, où les limites de la variabilité protéique déterminées (11,62—8,18 ainsi que 12,84—11,33) ont atteint, pour le caractère héréditaire protéique de la variété, des valeurs de 9,90% et de 12,0% au lieu de 11,3%.

*c*. Dans le cas de la variété « Portocaliu », cultivée dans la région de la Crişana du sud-ouest et le Banat occidental, ainsi que dans la région de Satu Mare, de la Crişana septentrionale et du sud-est, où les limites de la variabilité protéique déterminées (14,53—11,49 et 14,26—12,8) ont atteint pour le caractère héréditaire protéique de la variété la valeur de 13,0% au lieu de 12,0%.

Ces écarts un peu plus forts sont dus soit au fait que les limites de la variabilité protéique n'ont pas été atteintes dans les régions respectives de culture, soit au fait que dans la détermination du contenu protéique les écarts ont légèrement dépassé l'erreur permise. C'est pour cette raison que les données, mentionnées aux points *a*, *b*, *c* ci-dessus, n'ont pas été inscrites dans les tableaux 1, 2 et 3.

2. Nous mentionnerons que la totalité des déterminations expérimentales, qui font l'objet du présent travail, ont été effectuées par une seule et même méthode, et que la pureté des échantillons étudiés (au nombre d'environ 900), prélevés dans les stations expérimentales ou provenant de la grande culture, a été contrôlée dans tous les cas.

# TRAVAUX PARUS AUX ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

SILVIA IONESCU, **Reacții chimice induse de radiațiile ionizante** (Réactions chimiques produites par les radiations ionisantes), 271 p., 15 lei.

C. D. NENIȚESCU, I. P. CANTUNIARI, I. G. DINULESCU, **Nomenclatura chimiei organice** (Nomenclature de la chimie organique), 96 p., 3,65 lei.

G. A. RĂDULESCU, **Proprietățile țițeiurilor romînești** (Propriétés des pétroles bruts roumains), 357 p. +9 pl., 19,20 lei.

J. REICHEL, **Tehnologia coloranților antrachinonici** (Technologie des colorants anthraquinoniques), 440 p. + 3 pl., 21,50 lei.

* * * **Symposion über aktuelle Fragen der Chemie und Technologie des Zellstoffes** (Jassy, 24. —27. September 1961), 627 p. + 4 pl., 39 lei.

ILIE VASILESCU, **Enzimele** (Les enzymes), 429 p., 22,80 lei.

CĂLIN ADRIAN VASILESCU, PERICLE SVORONOS, VICTOR PIMSNER, **Exploatarea rațională a gazelor naturale** (L'exploitation rationnelle des gaz naturels), 367 p. + 7 pl., 26,40 lei.

ORSZÁGOS MŰSZAKI [illegible]

5

PRINTED IN RUMANIA

# NOTICE TO AUTHORS

*Revue Roumaine de Chimie* publishes papers in chemistry in the following languages : English, French, Russian, German or Spanish. Authors are requested to submit papers, reviews, notes or short communications, which have not been previously published elsewhere. Manuscripts should by typewritten double spaced. Tables are to be submitted on separate pages. Diagrams must be drawn in Indian ink on transparent paper. Tables and illustrations will be numbered with Arabic figures and their number will be kept to a minimum ; the same data must not be given in tables and in illustrations. Separate sheets with chemical formulas and with the captions must be included. References should be cited according to their order in the text ; names of authors must be preceded by their initials : periodicals are to be abridged according to the international usage (cf. e.g. Current Chemical Papers). References are to be grouped at the end of the paper, although they will appear as footnotes. A summary of maximum 15 lines must precede the text.

A number of 50 free reprints will be supplied to the authors. The contents of the papers shall be the sole responsibility of the authors. Papers from Rumania and from abroad are taken into consideration.

All correspondence should be addressed to The Editor, Strada Dumbrava Roşie 23, Bucureşti, 9, Rumania.

La « Revue Roumaine de Chimie » paraît 12 fois par an.

Le prix d'un abonnement est de 120 lei.

En Roumanie, les demandes d'abonnement peuvent être adressées aux offices postaux, aux agences de poste et aux facteurs.

Toute commande de l'étranger (fascicules ou abonnements) sera adressée à

CARTIMEX
Boîte postale 134—135
Bucarest
Roumanie

ou à ses représentants à l'étranger.

**Lei 12. —**

F1103

# REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

TOME 9
N° 5
Mai 1964

ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

*Rev. Roumaine Chim.* 9, 337–394 (1964), Bucarest

## COMITÉ DE RÉDACTION

*Rédacteur en chef:*

C. D. NENIŢESCU, membre de l'Académie de la République Populaire Roumaine.

*Rédacteurs en chef adjoints:*

A. T. BALABAN et V. E. SAHINI, membres correspondants de l'Académie de la République Populaire Roumaine.

*Collège de rédaction:*

CR. SIMIONESCU, membre de l'Académie de la République Populaire Roumaine; EM. BRATU, M. IONESCU et CONST. GH. MACAROVICI, membres correspondants de l'Académie de la République Populaire Roumaine, et P^r^ G. OSTROGOVICH.

La « Revue Roumaine de Chimie » paraît 12 fois par an.

Toute commande de l'étranger (fascicules ou abonnements) sera adressée à CARTIMEX, Boîte postale 134—135, Bucarest, Roumanie, ou à ses représentants à l'étranger.

Le prix d'un abonnement est de 120 lei.

Les manuscrits, les livres et les revues proposés en échange, ainsi que toute correspondance seront envoyés à la rédaction : 23, str. Dumbrava Roşie, Bucarest 9, Roumanie.

# REVUE ROUMAINE
# DE
# CHIMIE

Tome 9, N° 5 Mai 1964

Page

Z. SIMON and A. T. BALABAN, Energy Levels of Pyrylium Salts with *para*-Substituted Phenyl Groups . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 339

LIE G. DINULESCU, MARGARETA AVRAM, GHEORGHE D. MATEESCU and
I COSTIN D. NENITZESCU, Investigations in the cyclobutane series — XIV. A rearrangement of the 3,4,7,8-dibenzobicyclo [4.2.0]octa-3,7-diene system. . . 351

CORNEL BODEA, VIRGIL TĂMAŞ und GAVRIL NEAMŢU, Partialsynthesen von Dehydrocarotinen. I. Dehydrocarotine aus β-Carotin . . . . . . . . . . . . . 359

SIMION POPA et G. FURNICĂ, Oxydation catalytique de l'éthylbenzène à barbotage d'air en présence du naphténate de cobalt . . . . . . . . . . . . . . . . . 365

VIORICA I. DÉNES, GHEORGHE CIURDARU and MARCELA FĂRCĂŞAN, Methylene bases of heterocycles V. Rearrangement of thiolcarboxylic esters : a new way to 4-thiazolines. . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 375

ERVIN POPPER, ION GRECU, IULIA PITEA, LUCIA CHIOREAN und ILEANA GOCAN, Beiträge zur photometrischen Bestimmung des Osmiums (Bestimmung mit dem Thioamid der α-Äthylisonikotinsäure) . . . . . . . . . . . . . . 383

MIRCEA IONESCU, TEOFIL CRĂCIUN et ANGELA CIOFU, Modification des caractères chimiques des plantes agricoles par hybridation. Cas du maïs . . . . . . . 389

*Rev. Roumaine Chim.* 9, 337–394 (1964), Bucarest

Revue Roumaine de Chimie, 9, 339—349 (1964)

# ENERGY LEVELS OF PYRYLIUM SALTS WITH *PARA*-SUBSTITUTED PHENYL GROUPS

Z. SIMON and A. T. BALABAN

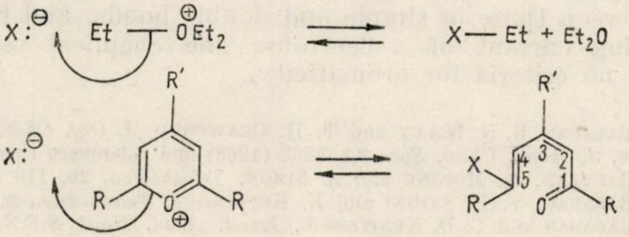
Institute of Physical Chemistry and Institute for Atomic
Physics of the Academy of the R.P.R., Bucharest

*Received March 30, 1964*

Previous calculations of the electronic levels made by the Hückel MO method and by the Goodman and Shull refinement agreed in all cases, excepting that of 2,6-dimethyl-4-arylpyrylium salts. Experimental data show that the latter refinement gives correct results. A perturbational treatment was employed to calculate the energy levels of *p*-substituted 2,6-diphenyl-4-methylpyrylium and 2,6-dimethyl-4-phenylpyrylium. Correlations with experimentally determined electronic absorption spectra are presented and implications for the aromaticity of pyrylium salts are discussed.

## CHEMICAL REACTIVITY AND AROMATICITY OF PYRYLIUM SALTS

As evidenced by the chemical behaviour of pyrylium salts (I) (cf. reviews[1, 2]), these compounds give none of the usual reactions common to benzene derivatives. Indeed, should their formula not bear resemblance to that of benzene, nobody would have regarded them as aromatic, because they give no substitution reaction, their ring is opened and closed in mild conditions, and most of their reactions consist in the addition of a nucleophile accompanied by ring opening, i.e. a reaction which has no counterpart in aromatic chemistry. However, in comparison with simple oxonium salts, they are much weaker electrophilic reagents, for instance they are not hydrolysed by water. The reaction with stronger nucleophiles $X:^{\ominus}$ proceeds similarly with the reaction of simple oxonium salts.



Ia

IIa

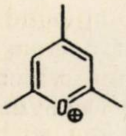
---

[1] A. T. BALABAN and C. D. NENITZESCU, *Rev. Chim. Acad. R.P.R.*, 6, 269 (1961); *Studii şi Cercetări Chim. Acad. R.P.R.*, 9, 251 (1961).

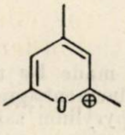
[2] K. DIMROTH, *Angew. Chem.*, 72, 331 (1960).

In the latter reaction, two *cis-trans* isomers could be produced, differing by the configuration about the C-4 — C-5 double bond (the C-2 — C-3 double bond must necessarily possess the *cis* configuration); however, the experiment shows that for X = CN only one isomer results, whose configuration was recently established by means of NMR spectroscopy. [3]

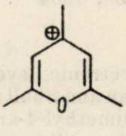
Besides the oxonium (Ia) and α - (Ib) or γ - carbonium (Ic) formulae, a no-bond resonance [4] α - carbonium formula (Id) could also be taken into account. Indeed, it seems plausible that the valence tautomerism Id $\rightleftarrows$ IIa is possible without the intermediate formation of a pyranic structure IIb. The recently described sublimation [5] of 2, 4, 6-trimethylpyrylium iodide (I, R = R′ = Me, X = I) could involve either (II, a, b, or c) or ion pairs.



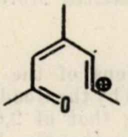
Ia



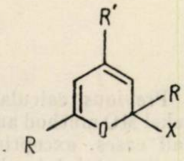
Ib



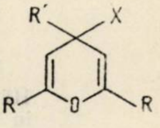
Ic



Id



IIb



IIc

In the absence of thermochemical or X-ray diffraction data, evidence for aromaticity in pyrylium salts was sought in physical properties such as electronic,[6,7] infrared,[8] and nuclear magnetic resonance spectra.[9] All these methods conclusively showed that pyrylium salts are aromatic and that there is a gradual trend in these properties with increasing aromaticity constant,[10] i.e. electronegativity of the heteroatom, in the series benzene — pyridine — pyridinium — pyrylium.

The chemical behaviour of pyrylium salts, which is paralleled by the reluctance towards substitution of other cations which undoubtedly also possess aromatic character like tropylium, is compelling evidence for the necessity of rejecting those definitions of aromaticity which rely on chemical reactivity. Newer definitions[11] consider aromatic a compound which possesses in the ground state a measurable degree of cyclic delocalization of its π-electrons; consequences of this cyclic delocalization are a lower energy content than in the absence of delocalization (resonance energy), bond lengths which are intermediate (but not necessarily uniform) between those of simple and double bonds, and the ability to sustain a ring current of π-electrons. The chemical reactivity and stability are no criteria for aromaticity.

[3] A. T. Balaban, R. H. Wiley and T. H. Crawford, *J. Org. Chem.* (in the press).

[4] J. Hine, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 3289 (1963) and references therein.

[5] A. T. Balaban, M. Mocanu and Z. Simon, *Tetrahedron*, **20**, 119 (1964).

[6] A. T. Balaban, V. E. Sahini and E. Keplinger, *Tetrahedron*, **9**, 163 (1960).

[7] A. T. Balaban and C. D. Nenitzescu, *Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. khim. Nauk*, 2064 (1960).

[8] A. T. Balaban, G. D. Mateescu and M. Elian, *Tetrahedron*, **18**, 1083 (1962).

[9] A. T. Balaban, G. R. Bedford and A. R. Katritzky, *J. Chem. Soc.*, **1964**. 1646

[10] A. T. Balaban and Z. Simon, *Tetrahedron*, **18**, 315 (1962).

[11] F. Sondheimer, Congress Lectures Presented at the 19th International Congress of Pure and Applied Chemistry, Butterworths, London, 1963, p. 363.

Owing to the large electronegativity of the oxygen heteroatom, pyrylium salts possess a high aromaticity constant and constitute a limiting case (surpassed only by azapyrylium, azatropylium or oxoniapyrylium salts) of an aromatic compound where the resonance energy in the cyclic (Ia) and open forms (IIa) are not largely different. The present paper is concerned with the theoretical interpretation of the electronic absorption spectra of pyrylium salts.

## ELECTRONIC ABSORPTION SPECTRA

Pyridine and other six-membered aromatic heterocyclic compounds present several ultraviolet band systems.[12a, 13a] In the order of decreasing wavelengths, these are : a strongly forbidden triplet (*t*) band which is not observed in the usual conditions, a weak band related to the symmetry forbidden band of benzene at 250 mμ, but more intense and with less pronounced vibrational structure, then a stronger band related to the 200 mμ band of benzene, and in some cases two strong bands at still lower wavelengths related to the degenerate transition of benzene in the far ultraviolet ; a summary of band notations is given in table 1

*Table 1*

**Notations for ultraviolet absorption bands of six-membered aromatic and heterocyclic compounds**

| Multiplicity | Polarization | Braude [a] | Clar [b] | Doub and Vandenbelt [c] | Lewis [d] | Mayer and Sklar [e] | Moffitt [f] | Platt [g] |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Triplet | | | *t* | | | | | |
| Singlet | $\perp$ | Group III | α | Secondary | *x* | $^1B_{2u}$ | V | $^1L_b$ |
| Singlet | $\parallel$ | Group II | *p* | Primary | *y* | $^1B_{1u}$ | U | $^1L_a$ |
| Singlet | $\perp$ | (Group I)[h] | β | (Secondary) | *x′* | $(^1E_{1u})$ [h] | X | $^1B_b$ |
| Singlet | $\parallel$ | | β′ | (Primary) [h] | *y′* | | Y | $^1B_a$ |

[a] E. A. Braude, *Ann. Reports* **42**, 105 (1945).

[b] E. Clar, *Chem. Ber.*, **82**, 495 (1949); Aromatische Kohlenwasserstoffe, 2nd Ed., Springer Verlag, Berlin 1952.

[c] L. Doub and M. Vandenbelt, *J. Amer. Chem. Soc.*, **69**, 2714 (1947); **71**, 2414 (1949); **77**, 4535 (1955).

[d] G. N. Lewis and M. Calvin, *Chem. Rev.*, **25**, 273 (1939); G. N. Lewis and J. Bigeleisen, *J. Amer. Chem. Soc.*, **65**, 520, 2102, 2107 (1943); W. D. Kumler, *J. Amer. Chem. Soc.*, **68**, 1104 (1946); R. N. Jones, *Chem. Rev.*, **41**, 353 (1947).

[e] M. G. Mayer and A. L. Sklar, *J. Chem. Phys.*, **6**, 645 (1938).

[f] W. Moffitt, *J. Chem. Phys.*, **22**, 320 (1954).

[g] J. R. Platt, *J. Chem. Phys.*, **17**, 484 (1949); **19**, 101 (1951); H. B. Klevens and J. R. Platt, *J. Chem. Phys.*, **17**, 470 (1949).

[h] Degenerate band in benzene.

---

[12] H. H. Jaffé and M. Orchin, « Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy », Wiley, New York, 1962 ; a) chapters 12—14 ; b) p. 299.

[13] S. F. Mason, in « Physical Methods in Heterocyclic Chemistry » (A. R. Katritzky, editor), Academic Press, New York, 1963, vol. 2 ; a) p. 1 ; b) p. 39 ; c) p. 44.

(cf. refs. 6, 12b). In the present paper, as in the previous ones,[6,14] the notation of G. N. Lewis will be adopted. Besides these bands common to benzene and six-membered heterocycles, weaker $n-\pi^*$ bands have been observed at higher wavelengths in the azines; these bands are due to the excitation of a non-bonding electron from the lone pair, and they have not been observed with benzene or with protonated azines.

The present discussion will encompass only $\pi-\pi^*$ singlet bands; $n-\pi^*$ bands in pyrylium salts have not been detected and are not likely to be; owing to the greater electronegativity of the oxygen heteroatom the non-bonding electrons are tightly bound and the $n-\pi^*$ transition will occur at lower wavelengths, being submerged by the stronger $\pi-\pi^*$ bands.

Theoretical calculations were published earlier[5, 15, 16] on the electronic energy levels of substituted pyrylium salts. The calculations were made either by the simple molecular orbital method in the Hückel approximation (HMO method) with parameters recommended by Streitwieser,[17] or by the refinement of Goodman and Shull[18] (GS method) which takes into account configurational interactions and intraconfigurational electronic repulsions by means of empirical parameters.

Previous experimental data[6, 7, 14] have evidenced that the electronic absorption spectra of pyrylium salts are similar to those of benzene, pyrydine and pyridinium salts, and the substituents in α-positions exert a pronounced effect on the $x$ and $x'$ bands and a slight effect on the $y$ band, while substituents in γ strongly influence the $y$ band leaving the $x$ and $x'$ bands practically unaffected.

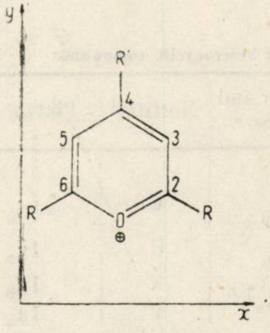


Figure 1. — Direction of polarization of $x$ and $y$ bands.

This effect of substituents was interpreted[6, 14] on the basis of the different polarizations of the $y$ and $x$ bands: the bands are affected by substituents which increase the conjugation along the direction of polarization and are unaffected by increased conjugation in the perpendicular direction (fig. 1). An explanation of this effect may be given on the basis of the charge distributions in the molecular orbitals (fig. 2). The bonding molecular orbitals (MO's) $\Phi_{\bar{1}}$ and $\Phi_1$ (A and B, respectively, in Mason's notation [13b]) are completely occupied in the ground state, while the antibonding MO's $\Phi_{\bar{2}}$ and $\Phi_2$ (A' and B' in ref. 13b) are free in the ground state. The charge density in γ-positions of MO's $\Phi_{\bar{1}}$ and $\Phi_{\bar{2}}$ is smaller (zero), and in α-positions higher, than of MO's $\Phi_1$ and $\Phi_2$. Conjugative

---

[14] A. T. Balaban, M. Gavăt, P. T. Frangopol, M. Mocanu and C. D. Nenitzescu, *Rev. Roumaine Chim.*, **9**, 79 (1964); *Studii și Cercetări Chim. Acad. R.P.R.*, **12**, 71 (1964).

[15] Z. Simon and C. Volanschi, *Studii și Cercetări Chim. Acad. R.P.R.*, **8**, 641 (1960).

[16] Z. Simon, *Optika i Spektroskopiya*, **12**, 22 (1962).

[17] A. Streitwieser, Jr., "Molecular Orbital Theory for Organic Chemists", Wiley, New York, 1961.

[18] L. Goodman and H. Shull, *J. Chem. Phys.*, **22**, 1338 (1954).

donor substituents in γ-positions will affect only MO's $\Phi_1$ and $\Phi_2$ with finite charge density in γ, by elevating $\Phi_1$ more than $\Phi_2$, and will not influence $\Phi_{\bar{1}}$ and $\Phi_{\bar{2}}$. This will result in a bathochromic shift of band *y* because, as shown in figure 3, band *y* is due to the excitation of one electron from $\Phi_1$ to $\Phi_2$. Conjugative substituents in α-positions will elevate more the MO's $\Phi_{\bar{1}}$ and $\Phi_{\bar{2}}$ resulting in a bathochromic effect on band *x* which is due to a transition from $\Phi_{\bar{1}}$ to $\Phi_2$. The high electronegativity of the oxygen heteroatom leads to a bathochromic and hyperchromic effect on band *x*, increasing in the series benzene—pyridine—pyridinium—pyrylium.[13a]

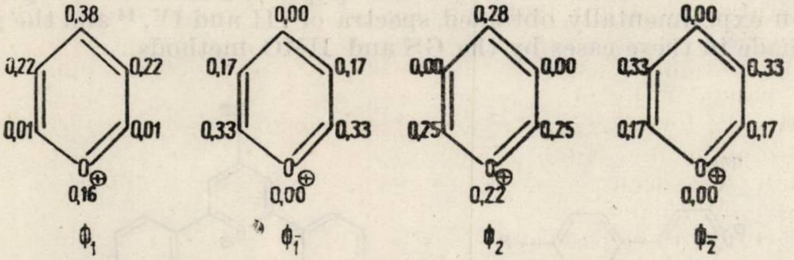


Figure 2. — One-electron charge distribution in MO's of the unsubstituted pyrylium cation (values from ref. 15).

The results obtained with the HMO and GS methods agree well with one another and with experimental data, excepting the case of 2,6-dialkyl-4-arylpyrylium, when the two methods gave conflicting results. In this case the bathochromic effect on the *y* band is so large that the *x* and *y* bands may become reversed (i.e. $\Phi_1$ may be elevated higher than $\Phi_{\bar{1}}$). For both bands the excited level (lowest empty molecular orbital, LEMO) is $\Phi_2$, but the ground level from which the electron is excited, differs. Normally the highest occupied molecular orbital (HOMO) is $\Phi_{\bar{1}}$, therefore band *x* has the longest wavelength, but $\Phi_1$ may become HOMO, i.e. bands *x* and *y* may be reversed. For 2,6-dimethyl-4-phenylpyrylium (III, R = H), the HMO method[15] predicted that the longest wavelength band is the *x* band (normal position, as in all other pyrylium salts), while the GS

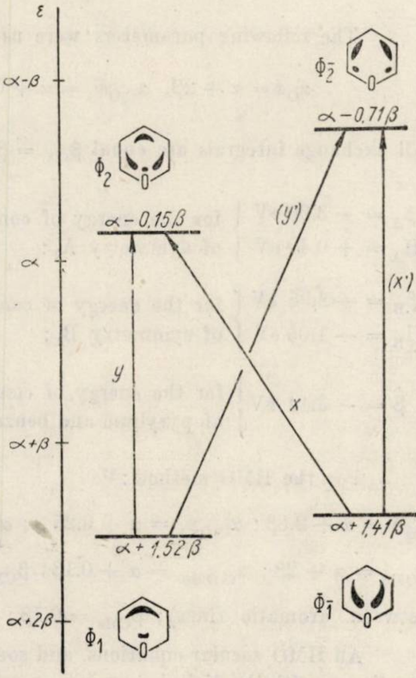
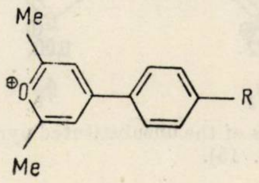
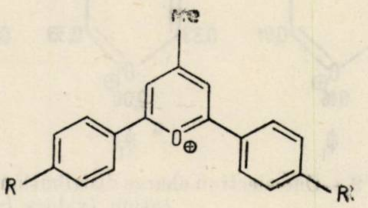


Figure 3. — Energy levels and electronic transitions of the unsubstituted pyrylium cation (values from ref. 15).

method[16] predicted that it is the *y* band (reversed position of the bands). Experimental data pertinent to this problem have been obtained by employing substituted aromatic rings, *p*-tolyl and *p*-anisyl groups, in compounds III and IV. The present paper examines the agreement between experimentally obtained spectra of III and IV,[14] and the predictions made in these cases by the GS and HMO methods.



III



IV

## THEORETICAL AND EXPERIMENTAL RESULTS

The following parameters were used in the calculations. For the GS method:[15,16,18]

$$\alpha_{O^{\oplus}} = \alpha + 2\beta, \quad \alpha_{C(O^{\oplus})} = \alpha + 0.7\beta, \quad \alpha_{Me} = \alpha + 3.75\beta, \quad \alpha_{OH} = \alpha + 1.6\beta$$

All exchange integrals are equal $\beta_{CX} = \beta$

$$\left.\begin{aligned}\beta_A &= -3.30\text{ eV}\\ H_A &= +0.40\text{ eV}\end{aligned}\right\}$$ for the energy of configurations which can be reduced to configurations of symmetry $A_1$;

$$\left.\begin{aligned}\beta_B &= -2.98\text{ eV}\\ H_B &= -1.05\text{ eV}\end{aligned}\right\}$$ for the energy of configurations which can be reduced to configurations of symmetry $B_1$;

$$\bar{\beta} = -3.14\text{ eV}\Big\}$$ for the energy of configurations which can be reduced to configurations of pyrylium and benzene with symmetries $A_1$ and $B_1$.

For the HMO method:[17]

$\alpha_{O^{\oplus}} = \alpha + 2.5\beta$; $\alpha_{C(O^{\oplus})} = \alpha + 0.25\beta$; $\alpha_{C(Me)} = \alpha - 0.2\beta$; $\alpha_{C(O^{\oplus}, Me)} = \alpha$; $\alpha_{Me} = \alpha + 2\beta$; $\alpha_{OMe} = \alpha + 2\beta$; $\alpha_{C(OMe)} = \alpha + 0.1\beta$; $\beta_{CX} = \beta$ (in aromatic rings); $\beta_{CC} = 0.9\beta$ (for bonds between aromatic rings); $\beta_{CMe} = 0.7\beta$; $\beta_{C-OMe} = 0.8\,\beta$.

All HMO secular equations, and some GS secular equations also, were solved by Mr. I. Zamfirescu with the digital electronic computer CIFA-3, from the Institute for Atomic Physics. From the MO's thus calculated, only those will be given which are necessary for predicting the effect of *para*-substituents.

*2,6-Dimethyl-4-phenylpyrylium* (*GS method*):

$$\varepsilon_4 = \alpha + 1.13\beta\ (a_2)\ \Phi_4 = 0.565\,(\varphi_2 - \varphi_6) + 0.402\,(\varphi_3 - \varphi_5) - 0.242\,(\varphi_{13} - \varphi_{14})$$

$$\varepsilon_5 = \alpha + 1.00\beta\ (a_2)\ \Phi_5 = 0.5\,(\varphi_8 - \varphi_9 - \varphi_{11} + \varphi_{12})$$

$$\begin{aligned}\varepsilon_6 = \alpha + 0.84\beta\ (b_2)\ \Phi_6 &= 0.286\varphi_1 - 0.138\,(\varphi_2 + \varphi_6) - 0.249\,(\varphi_3 + \varphi_5) - 0.224\varphi_4 + 0.518\varphi_7 + \\ &+ 0.217\,(\varphi_8 + \varphi_{12}) - 0.259\,(\varphi_9 + \varphi_{11}) - 0.434\varphi_{10} + 0.045\,(\varphi_{13} + \varphi_{14})\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\varepsilon_7 = \alpha - 0.30\beta\ (b_2)\ \Phi_7 &= 0.425\varphi_1 - 0.445\,(\varphi_2 + \varphi_6) - 0.053\,(\varphi_3 + \varphi_5) + 0.438\varphi_4 + 0.338\varphi_7 - \\ &- 0.051\,(\varphi_8 + \varphi_{12}) - 0.169\,(\varphi_9 + \varphi_{11}) + 0.102\,\varphi_{10} + 0.115\,(\varphi_{13} + \varphi_{14})\end{aligned}$$

$$\varepsilon_8 = \alpha - 0.79\beta\ (a_2)\ \Phi_8 = 0.406\,(\varphi_2 - \varphi_6) - 0.572\,(\varphi_3 - \varphi_5) - 0.091\,(\varphi_{13} - \varphi_{14})$$

*2,6-Dimethyl-4-phenylpyrylium* (*HMO method*):

$$\varepsilon_5 = \alpha + 1.000\beta\ (a_2)\ \Phi_5 = 0.5\,(\varphi_8 - \varphi_9 - \varphi_{11} + \varphi_{12})$$

$$\begin{aligned}\varepsilon_6 = \alpha + 0.909\beta\ (b_2)\ \Phi_6 &= 0.139\varphi_1 - 0.111\,(\varphi_2 + \varphi_6) - 0.289\,(\varphi_3 + \varphi_5) - 0.152\varphi_4 + 0.489\varphi_7 + \\ &+ 0.291\,(\varphi_8 + \varphi_{12}) - 0.225\,(\varphi_9 + \varphi_{11}) - 0.495\varphi_{10} + 0.071\,(\varphi_{13} + \varphi_{14})\end{aligned}$$

$$\varepsilon_4 = \alpha + 0.814\beta\ (a_2)\ \Phi_4 = 0.418\,(\varphi_2 - \varphi_6) + 0.514\,(\varphi_3 - \varphi_5) - 0.247\,(\varphi_{13} - \varphi_{14})$$

$$\begin{aligned}\varepsilon_7 = \alpha + 0.433\beta\ (b_2)\ \Phi_7 &= 0.279\varphi_1 - 0.409\,(\varphi_2 + \varphi_6) - 0.184\,(\varphi_3 + \varphi_5) + 0.489\varphi_4 + 0.173\varphi_7 - \\ &- 0.258\,(\varphi_8 + \varphi_{12}) - 0.062\,(\varphi_9 + \varphi_{11}) + 0.284\varphi_{10} + 0.118\,(\varphi_{13} + \varphi_{14})\end{aligned}$$

*2,6-Diphenyl-4-methylpyrylium* (*GS method*):

$$\begin{aligned}\varepsilon_7 = \alpha + 1.09\beta\ (b_2)\ \Phi_7 &= 0.036\varphi_1 - 0.106\,(\varphi_2 + \varphi_6) + 0.087\,(\varphi_3 + \varphi_5) + 0.257\varphi_4 - \\ &- 0.510\,(\varphi_7 + \varphi_{13}) - 0.283\,(\varphi_8 + \varphi_{12} + \varphi_{14} + \varphi_{18}) + \\ &+ 0.255\,(\varphi_9 + \varphi_{11} + \varphi_{15} + \varphi_{17}) + 0.566\,(\varphi_{10} + \varphi_{16}) - 0.091\varphi_{19}\end{aligned}$$

$$\varepsilon_8 = \varepsilon_9 = \alpha + 1.00\beta\ (a_2,\ b_2)\ \Phi_{8,9} = 0.5(\varphi_8 + \varphi_9 - \varphi_{11} - \varphi_{12}) \pm 0.5\,(\varphi_{14} + \varphi_{15} - \varphi_{17} - \varphi_{18})$$

$$\begin{aligned}\varepsilon_{10} = \alpha + 0.68\ \beta\ (a_2)\ \Phi_{10} &= 0.309\,(\varphi_2 - \varphi_6) + 0.337\,(\varphi_3 - \varphi_5) - 0.508\,(\varphi_7 - \varphi_{13}) - \\ &- 0.173\,(\varphi_8 + \varphi_{12} - \varphi_{14} - \varphi_{18})\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\varepsilon_{11} = \alpha - 0.26\beta\ (b_2)\ \Phi_{11} &= 0.385\varphi_1 - 0.414\,(\varphi_2 + \varphi_6) - 0.033\,(\varphi_3 + \varphi_5) + 0.432\varphi_4 - \\ &- 0.419\,(\varphi_7 + \varphi_{13}) + 0.055\,(\varphi_8 + \varphi_{12} + \varphi_{14} + \varphi_{18}) + \\ &+ 0.209\,(\varphi_9 + \varphi_{11} + \varphi_{15} + \varphi_{17}) - 0.109\,(\varphi_{10} + \varphi_{16}) - 0.113\varphi_{19}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\varepsilon_{12} = \alpha - 0.62\beta\ (a_2)\ \Phi_{12} &= 0.271\,(\varphi_2 - \varphi_6) - 0.515\,(\varphi_3 - \varphi_5) + 0.393\,(\varphi_7 - \varphi_{13}) - \\ &- 0.122\,(\varphi_8 + \varphi_{12} - \varphi_{14} - \varphi_{18}) - 0.196\,(\varphi_9 + \varphi_{11} - \varphi_{15} - \varphi_{17}) + \\ &+ 0.243\,(\varphi_{10} - \varphi_{16})\end{aligned}$$

*2,6-Diphenyl-4-methylpyrylium* (*HMO method*):

$$\begin{aligned}\varepsilon_7 = \alpha + 1.027\beta\ (b_2)\ \Phi_7 &= 0.043\varphi_1 - 0.032\,(\varphi_2 + \varphi_6) + 0.250\,(\varphi_3 + \varphi_5) + 0.289\,\varphi_4 - \\ &- 0.354\,(\varphi_7 + \varphi_{13}) - 0.167\,(\varphi_8 + \varphi_{12} + \varphi_{14} + \varphi_{18}) + \\ &+ 0.182\,(\varphi_9 + \varphi_{11} + \varphi_{15} + \varphi_{17}) + 0.354\,(\varphi_{10} + \varphi_{16}) - 0.208\varphi_{19}\end{aligned}$$

$$\varepsilon_8 = \varepsilon_9 = \alpha + 1.000\beta\ (b_2, a_2)\ \Phi_{8,9} = 0.5\,(\varphi_8 + \varphi_9 - \varphi_{11} - \varphi_{12}) \pm 0.5\,(\varphi_{14} + \varphi_{15} - \varphi_{17} - \varphi_{18})$$

$$\begin{aligned}\varepsilon_{10} = \alpha + 0.728\beta\ (a_2)\ \Phi_{10} &= 0.272\,(\varphi_2 - \varphi_6) + 0.374\,(\varphi_3 - \varphi_5) - 0.271\,(\varphi_7 - \varphi_{13}) - \\ &- 0.221\,(\varphi_8 + \varphi_{12} - \varphi_{14} - \varphi_{18}) + 0.110\,(\varphi_9 + \varphi_{11} - \varphi_{15} - \varphi_{17}) + \\ &+ 0.301\,(\varphi_{10} - \varphi_{16})\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\varepsilon_{11} = \alpha - 0.308\beta\ (b_2)\ \Phi_{11} &= 0.313\varphi_1 - 0.440\,(\varphi_2 + \varphi_6) + 0.022\,(\varphi_3 + \varphi_5) + 0.433\varphi_4 - \\ &- 0.100\,(\varphi_7 + \varphi_{13}) + 0.214\,(\varphi_8 + \varphi_{12} + \varphi_{14} + \varphi_{18}) + \\ &+ 0.034\,(\varphi_9 + \varphi_{11} + \varphi_{15} + \varphi_{17}) - 0.224\,(\varphi_{10} + \varphi_{16}) - 0.131\varphi_{19}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\varepsilon_{12} = \alpha - 0.647\beta\ (a_2)\ \Phi_{12} &= 0.295\,(\varphi_2 - \varphi_6) - 0.456\,(\varphi_3 - \varphi_5) + 0.213\,(\varphi_7 - \varphi_{13}) - \\ &- 0.201\,(\varphi_8 + \varphi_{12} - \varphi_{14} - \varphi_{18}) - 0.082\,(\varphi_9 + \varphi_{11} - \varphi_{15} - \varphi_{17}) + \\ &+ 0.255\,(\varphi_{10} - \varphi_{16})\end{aligned}$$

The results obtained with the HMO and GS methods for pyrylium salts substituted with methyl and/or phenyl groups, as well as a comparison with experimental data, are given in table 2. Both methods give results which agree with one another and with experimental data. The GS method gives a better agreement owing to a more correct consideration of intraconfigurational electronic repulsions. As seen in table 3, configuration interactions affect but little the energy of excited states.

*Table 2*

**Calculated and experimental data for pyrylium salts substituted with phenyl and/or methyl groups**

| Substituents in positions | | | Calculated HMO | | | Calculated GS | | | First band[6] | $E_{1/2}$ [3] |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 2 | 4 | 6 | $\varepsilon_{LE}$ [a] | $\varepsilon_{HO}$ [a] | $\varepsilon_{LE}-\varepsilon_{HO}$ [b] cm$^{-1}$ | $\varepsilon_{LE}$ [a] | $\varepsilon_{HO}$ [a] | $\varepsilon_{LE}-\varepsilon_{HO}$ [c] cm$^{-1}$ | $\lambda^{-1}$ cm$^{-1}$ | mV |
| Me | Me | Me | —0.633 | +0.814 | 36 900 ($B_1$) | —0.35 | +1.13 | 35 500($B_1$) | 35 000 | —0.870 |
| Me | Ph | Me | —0.433 | +0.814 | 31 200($B_1$) | —0.30 | +0.84 | 30 300 ($A_1$) | 30 600 | —0.588 |
| Me | Me | Ph | —0.420 | +0.755 | 29 400 | —0.30 | +0.79 | 27 600($\bar{\beta}$) | 29 000 | —0.577 |
| Ph | Me | Ph | —0.308 | +0.647 | 23 800($B_1$) | —0.26 | +0.68 | 23 800($B_1$, $\bar{\beta}$) | 25 500 | —0.408 |
| Me | Ph | Ph | —0.296 | +0.755 | 26 300 ($B_1$) | —0.26 | +0.76 | 25 800 ($\bar{\beta}$) | 26 700 | —0.394 |
| Ph | Ph | Ph | | | | —0.23 | +0.68 | 23 000 ($B_1$, $\beta$) | 24 500 | —0.300 |

[a] Values in $\beta$ units

[b] Calculated for $\beta = —25{,}000$ cm$^{-1}$ (in parentheses the symmetry of the first excited state)

[c] Calculated for $\beta_A$, $\beta_B$ or $\bar{\beta}$, according to the symmetry of the first excited state (given in parentheses).

*Table 3*

**Results of the Goodman-Shull method for compounds (I)**

| Structure | | Energy of configurations | | | Energy of CI states | | | Experimental [6, 14, 16] | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| R | R′ | Expression | cm$^{-1}$ [a] | cm$^{-1}$ [b] | State | cm$^{-1}$ | f[c] | cm$^{-1}$ | f[d] |
| Me | Me | $E_{\bar{a}b} = —1.48\,\beta_B$ | 37 400 | 35 500 | $\Psi$(1B) | 34 200 | 0.017 | 35 000 | 0.175 |
| Me | Ph | $E_{6,7} = —1.14\,\beta_A$ | 28 800 | 30 300 | $\Psi$(1A) | 30 200 | 0.38 | 30 600 | 0.25 |
| | | $E_{5,7} = —1.30\,\beta_B$ | 32 900 | 31 200 | $\Psi$(1B) | 30 600 | 0.018 | | |
| | | $E_{4,7} = —1.43\,\beta_B$ | 36 200 | 34 400 | $\Psi$(2B) | 33 300 | 0.29 | 32 800 | 0.35 |
| | | $E_{5,8} = —1.79\,\beta_B$ | 45 300 | 47 600 | $\Psi$(2A) | 47 600 | 0.00 | | |
| Ph | Me | $E_{10.11} = —0\ 94\,\bar{\beta}$ | 23 800 | 23 800 | $\Psi$(1B) | 23 600 | 0.23 | 25 500 | 0.35 |
| | | $E_{8,11} = —1.26\,\bar{\beta}$ | 31 800 | 31 800 | $\Psi$(1A) | 31 500 | 0.017 | | |
| | | $E_{10,12} = —1.30\,\bar{\beta}$ | 32 900 | 32 900 | $\Psi$(2A) | 32 900 | 0.26 | 32 800 | 0.07 |
| | | $E_{7,11} = —1.35\,\bar{\beta}$ | 34 200 | 34 200 | $\Psi$(3A) | 34 200 | 0.11[e] | 36 000 | 0.30 |

[a] Calculated with one beta value, $\bar{\beta} = 25{,}300$ cm$^{-1}$.

[b] Calculated with three different beta values, $\beta_A$, $\beta_B$ or $\bar{\beta}$.

[c] Calculated transition moment.

[d] Experimentally found oscillator strengths, determined from $\varepsilon_{max}$ and $\Delta\lambda_{\frac{1}{2}}$.

[e] In the previous paper[16] a value f = 0.00 was erroneously given.

The variation $\Delta\varepsilon_i$ of the orbital energies owing to the effect of *para*-substituents will be calculated by the second-order perturbational method

$$\Delta\varepsilon_i = \frac{c_{pi}^2 \beta_{CR}^2}{\varepsilon_i - \varepsilon_R} + c_{pi}^2 (\alpha_{C(R)} - \alpha)$$

where $c_{pi}$ is the coefficient of the $\pi$-orbital belonging to the atom bonded to the $R$ group, in the molecular orbital $\Phi_i$. The variation $\Delta h\nu_{ij}$ of the corresponding transition will be given by

$$c\,\Delta\lambda^{-1} = \Delta h\nu_{ij} = \Delta\varepsilon_j - \Delta\varepsilon_i .$$

## DISCUSSION OF THE RESULTS

A comparison of experimental and calculated spectra of compounds III and IV (R = H, Me, OMe) is presented in table 4. These results show clearly that the longest-wavelength band in the spectrum of 2,6-dimethyl-4-arylpyrylium (III) corresponds to the longitudinally polarized transition ($A_1$) from level 6 to level 7, i.e. it is a *y*-band, as implied by the GS method, and not the transversal ($B_1$) transition from level 4 to level 7, i.e. an *x*-band, as required by the HMO method. The shifts of the first two bands in the spectrum are also correctly reflected, in their direction and magnitude order, by the GS method (with the exception of the third band of IV), provided that the observed bands are assigned only to those transitions predicted by the GS method to have high intensities. The HMO method with Streitwieser parameters predicts

*Table 4*

**Calculated spectral shifts (in cm$^{-1}$) of compounds III and IV (R = Me or OMe) relatively to the unsubstituted compounds (R = H)**

| Comp. | R | Experimental[14] | | | Calculated HMO[a] | | | Calculated GS[b] | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $\Delta\lambda_1^{-1}$ | $\Delta\lambda_2^{-1}$ | $\Delta\lambda_3^{-1}$ | $\Delta\lambda_1^{-1}$ | $\Delta\lambda_2^{-1}$ | | $\Delta\lambda_1^{-1}$ | $\Delta\lambda_2^{-1}$ | |
| | | | | | $\Delta E_{4.7}$ | $\Delta E_{6.7}$ | $\Delta E_{5.7}$ | $\Delta E_{4.7}$ | $\Delta E_{6,7}$ | $\Delta E_{5,7}$ |
| III | Me | —1 700 | — 500 | — | + 800 | —3 200 | + 800 | —1 600 | + 60 | + 60 |
| | OMe | —4 200 | 0 | — | + 300 | —2 700 | + 300 | —6 500 | + 120 | + 120 |
| | | | | | $\Delta E_{10.11}$ | $\Delta E_{10.12}$ | $\Delta E_{7.11}$ | $\Delta E_{10.11}$ | $\Delta E_{10.12}$ | $\Delta E_{7.11}$ |
| IV | Me | —1 100 | —1 800 | —1 400 | —2 100 | —1 400 | —3 900 | —1 800 | —1 300 | —5 900 |
| | OMe | —3 300 | —3 600 | —4 100 | —1 400 | —1 300 | —3 000 | —6 500 | —5 500 | (—31 500) |

[a] A value $\beta = -25{,}000$ cm$^{-1}$ was employed.

[b] Values $\beta_A = -26{,}600$ cm$^{-1}$, $\beta_B = -24{,}000$ cm$^{-1}$ and $\bar{\beta} = -25{,}300$ cm$^{-1}$ were used. Parameters for the OH group were used in the GS calculations for the spectroscopically similar MeO group.

a hypsochromic effect on passing from R = Me to R = OMe, in disagreement with the experiment. The poorer results of the HMO method are mainly due to improper parameter values, which for III lead to $\varepsilon_4 > \varepsilon_6$ (while the experiment and the GS method show that the MO's are reverted, $\varepsilon_4 < \varepsilon_6$) ; Streitwieser's inductive parameters for carbon atoms adjacent to the heteroatom are too small :

$$\delta\alpha_2 = \delta\alpha_6 = 1/10\,\delta\alpha_{0\oplus} - \delta\alpha_{C(Me)} = 0.25\beta - 0.20\beta = 0.05\beta$$

(whereas in the GS method $\delta\alpha_2 = \delta\alpha_6 = 1/3\,\delta\alpha_{0\oplus} = 0.7\beta$). The donor ability of the methyl and methoxy groups are inverted by Streitwieser's parameters :

for OMe : $\alpha_R = \alpha + 2\beta,\ \beta_{CR} = 0.8\beta,\ \delta\alpha_{C(R)} = 0.1\beta,$

for Me : $\alpha_R = \alpha + 2\beta,\ \beta_{CR} = 0.7\beta,\ \delta\alpha_{C(R)} = -0.2\beta,$

the latter two values leading to an exceedingly high donor ability of the methyl group. In the GS method, $\beta_{CR} = \beta$ in both cases and $\alpha_{Me} = \alpha + 3.75\beta$, $\alpha_{OH} = \alpha + 1.6\beta$ (the OH and OMe groups have the same effects), $\delta\alpha_{C(Me)} = \delta\alpha_{C(OH)} = 0$.

As a further test for the validity of the spectral assignments, the ratio $\lambda_x/\lambda_{x'}$ for various pyrylium salts was calculated (table 5). As known,[12, 13] the ratios of the wavelengths of the $\alpha$ and $\beta$ bands on the one hand, and of the $p$ and $t$ bands on the other hand, are constant for six-membered aromatic and heterocyclic compounds ; the values are $\lambda_\alpha/\lambda_\beta = 1.45$ and $\lambda_p/\lambda_t = 0.6$ ; the constancy is only approximate for heterocycles. As shown in table 1, the $\alpha$ and $\beta$ bands correspond to the $x$ and $x'$ bands, i.e. to the first and third experimental bands in the order of decreasing wavelengths, or to the first and third intense calculated transitions, in all cases excepting III. The constancy of the $\lambda_x/\lambda_{x'}$ ratio shown in table 5 is satisfactory.

*Table 5*

**Calculated (GS method) and experimental [6, 14] ratios $\lambda_x/\lambda_{x'}$ (wavelengths in mμ)**

| Substituents in position | | | | Calculated | | | Experimental | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 2 | 3 | 4 | 6 | $\lambda_x$ | $\lambda_x'$ | $\lambda_x/\lambda_x'$ | $\lambda_x$ | $\lambda_x'$ | $\lambda_x/\lambda_x'$ |
| H | H | H | H | 277 | 181 | 1.53 | 270 | — | — |
| Me | H | Me | Me | 292 | 192 | 1.52 | 285 | — | — |
| Me | H | iPr | Me | 290 | 197 | 1.47 | 285 | — | — |
| iPr | H | Me | iPr | 307 | 204 | 1.50 | 288 | — | — |
| Me | H | Me | Ph | 366 | 240 | 1.52 | 345 | 227 | 1.52 |
| Me | H | Ph | Ph | 388 | 272 | 1.43 | 374 | 254 | 1.47 |
| Ph | H | Ph | Ph | 434 | 301 | 1.44 | 408 | 278 | 1.47 |
| Ph | Ph | Ph | Ph | — | — | — | 412 | 296 | 1.39 |
| Ph | H | Me | Ph | 424 | 292 | 1.45 | 392 | 277 | 1.41 |
| $p$-MeC$_6$H$_4$ | H | Me | $p$-MeC$_6$H$_4$ | 459 | 353 | 1.30 | 410 | 288 | 1.42 |
| $p$-MeOC$_6$H$_4$ | H | Me | $p$-MeOC$_6$H$_4$ | 585 | — | — | 450 | 312 | 1.44 |

For compounds III band $x$ is the second band in the spectrum. Should band $x'$ be the third band in the spectrum, a calculated ratio $\lambda_x/\lambda_{x'} = 1.23$ (300 mμ for the $x$-band and 247 mμ for the third band) and an experimental ratio of 1.28 (295 mμ for the $x$-band and 231 mμ for the third band) would be obtained. This low value suggests that the third band of compounds III is the $y'$ band, i.e. that the $x'$ and $y'$ bands are reverted like the $x$ and $y$ bands, in these compounds. This demonstrates the validity of the scheme shown in figure 3, taking into account that for compounds III the bonding levels $\Phi_1$ and $\Phi_{\bar{1}}$ are reverted. However, the assignment of bands $x'$ and $y'$, i.e. of the third and fourth bands in the spectrum, has a lower degree of certainty because calculations[15, 16] are at variance with the $B_1$ character of $x'$ bands; because of that, transitions $x'$ and $y'$ were noted with parentheses in figure 3.

Revue Roumaine de Chimie, 9, 339—349 (1964)

Revue Roumaine de Chimie, **9**, 351—358 (1964)

# INVESTIGATIONS IN THE CYCLOBUTANE SERIES — XIV[1]

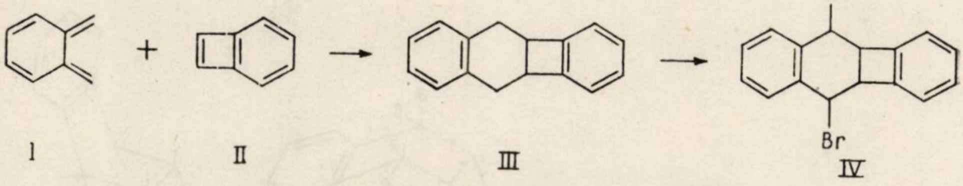
## A REARRANGEMENT OF THE 3,4,7,8-DIBENZOBICYCLO [4.2.0]OCTA-3,7-DIENE SYSTEM

ILIE G. DINULESCU, MARGARETA AVRAM, GHEORGHE D. MATEESCU
and COSTIN D. NENITZESCU
Institute of Organic Chemistry of the Academy of the R.P.R., Bucharest

*Received March 18, 1964*

The solvolysis reactions of 2,5-Dibromo-3,4,7,8-dibenzobicyclo [4.2.0]octa-3,7-diene (IV) are accompanied by a skeletal rearrangement into derivatives of *syn*-8-bromo-2,3,6,7-dibenzobicyclo[3.2.1] octa-2,6-diene. Thus the compound IV has been converted to X by catalytic isomerization, to VIII by acetolysis and to IX by hydrolysis. The structures of these compounds are discussed and a mechanism for the rearrangement is proposed.

The Diels-Alder synthesis of *ortho*-quinodimethane (I) with benzocyclobutadiene (II), both in statu nascendi, has been reported recently[2,3] to yield the 3,4,7,8-dibenzobicyclo[4.2.0]octa-3,7-diene (III). The assigned structure of this hydrocarbon rests on the ozonolysis which affords the *meso*-1,2,3,4-butantetracarboxylic acid.[3] On bromination of III with N-bromosuccinimide a dibromoderivative is obtained, for which the structure IV was suggested on the basis of the resemblance of the IR spectra of III and IV.[2] In the present paper the assigned structure of IV is further substantiated on chemical evidence.



I II III IV

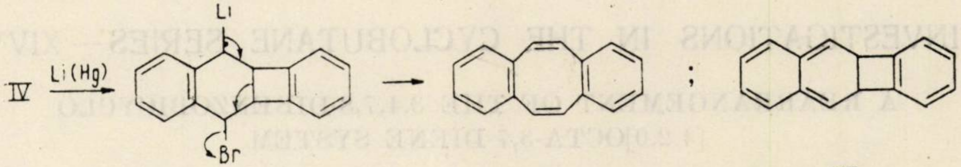
On reduction with $LiAlH_4$ the dibromide IV regenerates the hydrocarbon III. On the other hand, by treating IV with lithium amalgam in ethereal solution the well known 1,2,5,6-dibenzocyclo-octatetraene (V) is formed :

---

[1] Part XIII, I. G. Dinulescu, M. Avram, G. D. Mateescu and C. D. Nenitzescu, *Chem. and Ind.*, (in the press) **1964**.

[2] M. Avram, I. G. Dinulescu, D. Dinu, G. D. Mateescu and C. D. Nenitzescu, *Tetrahedron*, **19**, 309 (1963).

[3] M. Avram, I. G. Dinulescu, D. Dinu and C. D. Nenitzescu, *Chem. and Ind.*, **1962**, 555.

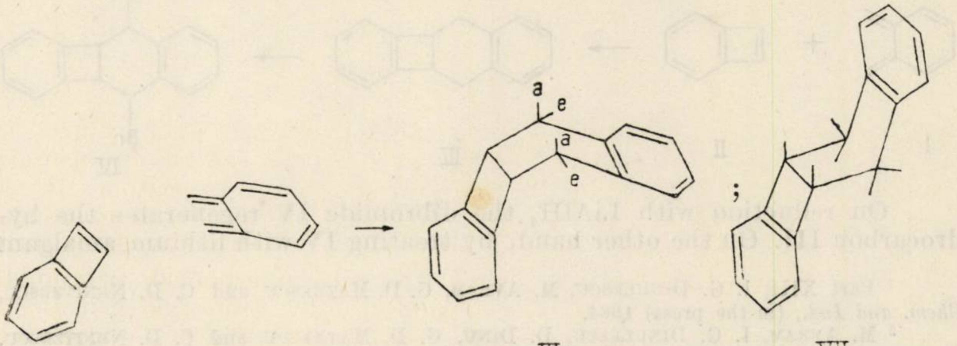


V VI

This last reaction is rather unexpected. As in the case of 1,4-dibromo-1,2,3,4-tetrahydro-naphthalene,[4] an unstable *ortho*-quinonoid hydrocarbon, VI, would be expected to result, being able to be trapped by a Diels-Alder reaction with dienophiles.[2] As this does not happen when N-phenyl-maleinimide is used as a dienophile it is likely that the elimination of lithium bromide from the organo-lithium intermediate is accompanied by a ring expansion.

The 2,5 positions assigned to the bromine atoms in IV, in preference to the 1,6 positions also possible, are confirmed by the IR spectrum, from which the two strong bands in the region 2800 – 3000 cm$^{-1}$, corresponding to the symmetric and antisymmetric vibrations of some $CH_2$ groups, are absent; these bands appear, in the spectrum of the hydrocarbon III, at 2832 cm$^{-1}$ and 2927 cm$^{-1}$.

Being fused to a benzene ring and opposite to it to a cyclobutane ring, both of them having a rigid structure, the cyclohexane ring of III and IV is forced into the boat form just like in bicyclo[4.2.0]oct-3-ene.[5] Relatively to such a ring, the cyclobutane ring can have either the *endo* (IIIa) or the *exo* (VII) position, the former seeming the most probable on the basis of Alder and Stein rule of maximal accumulation of unsaturation in the transition state. In the IIIa conformation, the bromine atoms can be situated either in axial (*a*, *a*), or in equatorial (*e*, *e*) positions. The solvolysis reactions and other arguments described further on are pleading for the first of these possibilities.



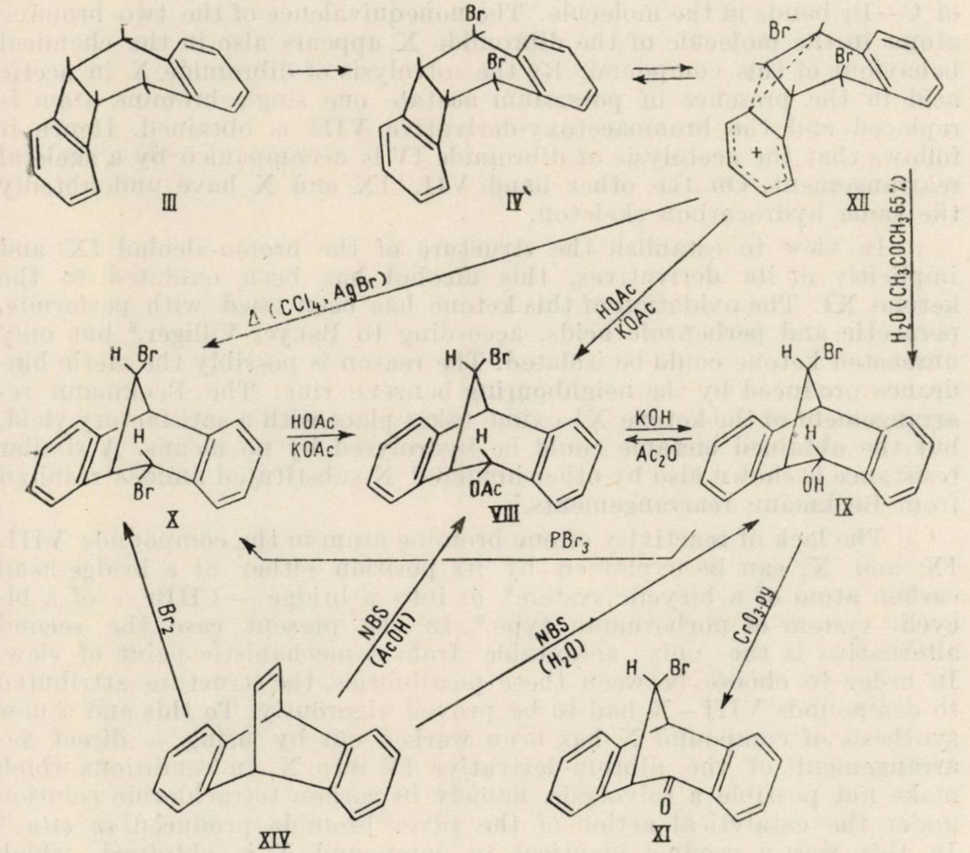
IIIa VII

---

[4] I. G. Dinulescu, M. Avram and C. D. Nenitzescu, *Chem. Ber.*, **93**, 1795 (1960).
[5] A. C. Cope and R. W. Gleason, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 1928 (1962).

By the solvolysis of compound IV in acetic acid in the presence of potassium acetate, one single bromine atom is replaced by an acetoxy group. The second bromine atom could be replaced by no means.

The obtained bromo-acetate (VIII) gives by alkaline hydrolysis the corresponding alcohol IX, with complete retention of bromine. The alcohol IX has the same hydrocarbon skeleton as VIII, since by acetylation it regenerates the acetate VIII. The alcohol IX can be obtained also directly from the dibromide IV, by solvolysis in 65% acetone. In the IR spectrum of the alcohol IX the stretching vibration of the nonbonded hydroxyl appears at 3580 cm$^{-1}$ and the $\nu_{C-OH}$ vibration at 1020 cm$^{-1}$.



III
Br
Br
IV
Br
Br
+
XII
Δ (CCl$_4$; AgBr)
HOAc
KOAc
H$_2$O (CH$_3$COCH$_3$ 65%)
H
Br
H
Br
X
HOAc
KOAc
H
Br
H
OAc
VIII
KOH
Ac$_2$O
H
Br
OH
IX
PBr$_3$
Br$_2$
NBS (AcOH)
NBS (H$_2$O)
CrO$_3$,py
H
Br
O
XI
XIV

On treating the bromo-alcohol IX with phosphorus tribromide, a dibromoderivative X is obtained, isomer of IV, from which it is distinguished by both its melting point and IR spectrum in the fingerprint region. On the contrary the bands of this region, in the spectrum of the compound IV, are appearing with little exceptions also in the spectra of compounds VIII and X (for example the bands 722, 750, 765, 789 $cm^{-1}$), but are different of those in the spectrum of compound IV (735, 751 and 772 $cm^{-1}$). In the spectrum of dibromide IV a band corresponding to the stretching vibration C—Br at 560 $cm^{-1}$ does appear, while in the spectrum of the dibromide X there are two bands, at 570 $cm^{-1}$ and 612 $cm^{-1}$, what suggests the existence of two different types of C—Br bands in the molecule. The nonequivalence of the two bromine atoms in the molecule of the dibromide X appears also in the chemical behaviour of this compound. By the solvolysis of dibromide X in acetic acid in the presence of potassium acetate one single bromine atom is replaced and the bromoacetoxy-derivative VIII is obtained. Hence it follows that the acetolysis of dibromide IV is accompanied by a skeletal rearrangement. On the other hand VII, IX and X have undoubtedly the same hydrocarbon skeleton.

In view to establish the structure of the bromo-alcohol IX and implicitly of its derivatives, this alcohol has been oxidated to the ketone XI. The oxidation of this ketone has been tried with performic, peracetic and perbenzoic acids, according to Baeyer-Villiger,[6] but only unreacted ketone could be isolated. The reason is possibly the steric hindrance produced by the neighbouring benzene ring. The Beckmann rearrangement of the ketone XI oxime takes place with a satisfactory yield, but the obtained lactame could be hydrolysed by no means. A similar resistance is shown also by other hindered N-substituted amides resulted from Beckmann rearrangements.[7]

The lack of reactivity of one bromine atom in the compounds VIII, IX and X, can be explained by its position either at a bridge-head carbon atom of a bicyclic system[8] or into a bridge —CHBr— of a bicyclic system of norbornanic type.[9] In the present case the second alternative is the only acceptable from a mechanistic point of view. In order to choose between these possibilities, the structure attributed to compounds VIII—X had to be proved rigorously. To this end a new synthesis of compound X has been worked out by using a direct rearrangement of the dibrom-derivative IV into X, in conditions which make not possible a solvolysis, namely in carbon tetrachloride solution under the catalytical action of the silver bromide produced *in situ*.[10] In this way a product identical to compound X is obtained, which results from IX under the action of phosphorus tribromide in the way shown before. Both IX and X have identical IR spectra and melting points and by acetolysis give the same bromo-acetoxy-derivative VIII.

---

[6] A. Baeyer and V. Villiger, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **32**, 3625 (1899); C. H. Hassal, *Org. Reactions*, **9**, 73 (1957).

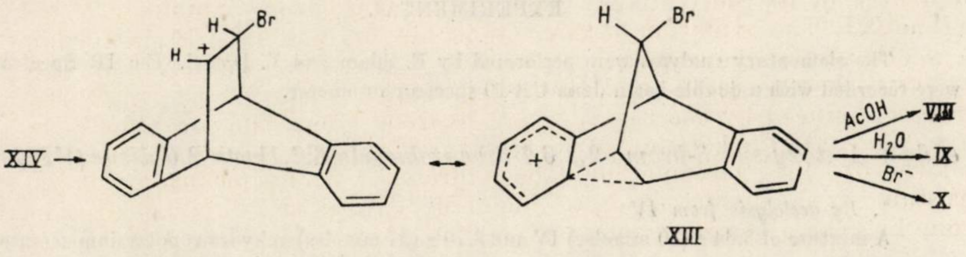
[7] A. I. Vogel, "Practical Organic Chemistry", Longmans, London, 1959, p. 1075; V. Migrdichian, "Organic Synthesis", Reinhold Publ. Corp., New York, 1957, p. 377.

[8] U. Schöllkopf, *Angew. Chem.*, **72**, 147 (1960).

[9] J. D. Roberts, F. O. Johnson and R. A. Carboni, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 5692 (1954); N. A. LeBel, J. E. Huber and L. H. Zalkow, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 2226 (1962).

[10] W. v. E. Doering and M. Farber, *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 1514 (1949).

On the other hand the structure of the dibromo-derivative X is confirmed by a third synthesis starting from 2,3,5,6-dibenzobicyclo[2.2.2]octa-2,5,7-triene (XIV). By bromine addition to this compound in dichloromethane solution, X is obtained. In a similar way IX, respectively VIII, is formed on solvolytic addition of bromine to the hydrocarbon XIV, in tetrahydrofuran-water or acetic acid. Recently Cristol, Arganbright and Tanner,[11] have obtained by chlorine addition to the hydrocarbon XIV a compound similar to X, but containing chlorine instead of bromine. Formerly Cristol and Bly[12] have observed, on oxidation of hydrocarbon XIV with performic acid, rearrangements resulting in the formation of compounds with 2,3,6,7-dibenzobicyclo[3.2.1]octa-2,6-diene skeleton, containing two substituents in the positions *exo*-4-*syn*-8. On ground of this analogy it seems almost certain that the bromine addition to XIV is accompanied by a rearrangement in the following way:



The simplest representation concerning the mechanism of the rearrangement IV → X, implies in the first step, the ionization of a bromine atom and the formation of an *ion pair* XII. The carbonium ion is of a nonclassical type, stabilized by the neighbouring of the benzene ring in β-position to the leaving bromide ion. In the resulted pair XII, the bromide anion can regenerate IV, by internal return or bind itself to the carbon atom in the sterically adjacent 1 position. In this last case the addition is irreversible, because in the new formed structure the bromine belongs to a —CHBr— bridge and hence becomes unreactive. Accordingly an irreversible displacement of the equilibrium IV $\rightleftarrows$ XII → X takes place. The above reaction mechanism determines the configuration of the bromine atoms in the compound X: this cannot be but *exo*-4-*syn*-8. If the bromine atom of the bridge had the *anti* configuration, the intramolecular rearrangement which accompanies the solvolysis would result in the formation of a dibenzo-tetrahydropentalene derivative, as Cristol and co-workers[13] have established in the cases they have studied.

According to this mechanism compounds VIII and IX do not result directly from IV but are formed in a second step of the reaction by the solvolysis of compound X, which takes place very probably through the intermediate XIII. This nonclassical ion is probably attacked by the nucleophilic reactant in such a way that reaction products with axial substituents in position *exo*-4 would result. However the possibility that the intermediate in the solvolysis X → VIII were an "open" ion instead of a nonclassical ion XIII, is not completely eliminated. In this case, the groups OAc and OH of VIII and IX could occupy also *endo* positions (equatorial). The NMR determinations[14] confirm the last alternative and clearly indicate for X the structure of *endo*-4-*syn*-8-dibromo-2,3,6,7-dibenzobicyclo[3.2.1]octa-2,6-diene and also for the hydroxyl group of IX the *endo*-4 position.

---

[11] S. J. CRISTOL, R. P. ARGANBRIGHT and D. D. TANNER, *J. Org. Chem.*, **28**, 1374 (1963).

[12] S. J. CRISTOL and R. K. BLY, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 6155 (1960).

[13] S. J. CRISTOL, J. R. MOHRIG, E. P. PARUNGO, D. E. PLORDE and K. SCHWARZENBACH, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 2675 (1963).

Curiously, the NMR determinations seem to suggest the *exo*-4 position for the acetoxy group of VIII. Experiments in view to elucidate that point are in course.

## EXPERIMENTAL

The elementary analyses were performed by E. Şliam and V. Daniel. The IR Spectra were recorded with a double-beam Jena UR-10 spectrophotometer.

### *endo-4-Acetoxy-syn-8-bromo-2,3,6,7-dibenzobicyclo[3.2.1]octa-2,6-diene (VIII)*

1. *By acetolysis from IV*

A mixture of 3.64 g (10 mmoles) IV and 3.70 g (37 mmoles) anhydrous potassium acetate in 70 ml anhydrous acetic acid is refluxed for 4 hours, and then 20 ml water are added and the mixture is extracted with ether; the ether layer is washed with 10% potassium carbonate solution until complete removal of acetic acid. After evaporation of the ether an oily product is obtained. By dissolving this oil in warm methanol and by cooling of the solution 1.7 g VIII are obtained, m.p.147° (from methanol), yield 49.5%.

$C_{18}H_{15}BrO_2$ (343.21) Calc. C 62.99; H 4.41; Br 23.28

Found C 63.03; H 4.60; Br 23.18

The IR spectrum ($CS_2$ and $CCl_4$ solution; $cm^{-1}$): 3075 m, 3048 m, 3028 m, 2965 m, 2926 w, 1742 vs, 1472 s, 1460 s, 1378 s, 1235 vs, 1025 vs, 789 s, 765 vs, 752 s, 725 s.

2. *By acetolysis from X*

A mixture of 73 mg (0.2 mmoles) X and 70 mg (0.7 mmoles) anhydrous potassium acetate in 2 ml anhydrous acetic acid are refluxed for 5 hours. Water is added, the mixture is extracted with ether and the ether layer washed with 5% sodium carbonate solution. After ether evaporation and recrystallization of the oily residue from methanol, 50 mg (73%) VIII, m. p. 147° are obtained.

The mixed m.p. with a sample obtained by the method described before shows no depression; the IR spectra are identical.

3. *By solvolytic addition from XIV*

To a solution of 1.02 (5 mmoles) XIV in 2.5 ml methylene chloride and 20 ml anhydrous acetic acid (containing two drops of conc. sulfuric acid), 0.90 g (5 mmoles) N-bromosuccinimide are added and the mixture left at room temperature. After 24 hours the solvent is evaporated in vacuum, the residue is dissolved in methylene chloride, the obtained solution is washed with

---

[14] We are indebted to Professor A. R. KATRITZKY of the University East Anglia, Norwich, England, for the NMR determinations.

10 ml 5% sodium hydroxide and then with water and finally dried. After the solvent removal an oily product is obtained which recrystallized from methanol yields 1.0 g (58.5%) VIII, m.p. 147°.

The mixed m.p. with an authentic sample shows no depression; the IR spectrum is identical.

## *endo-4-Hidroxy-syn-8-bromo-2,3,6,7-dibenzobicyclo[3.2.1] octa-2,6-diene (IX)*

1. *By hydrolysis from VIII*

The compound VIII (1.7 g, 5 mmoles) and a solution of 0.51 g potassium hydroxide in 68 ml methanol are boiled for 4 hours. The solvent is evaporated in vacuum and the residue is washed with water and recrystallized from methanol. Thus are obtained 1.1 g IX, m.p. 132°, yield 73.5%.

$C_{16}H_{13}BrO$ (301.17) Calc. C 63.80; H 4.35; Br 26.53
Found C 63.99; H 4.72; Br 26.44

The IR spectrum ($CS_2$ and $CCl_4$ solution; $cm^{-1}$): 3580 s, 3075 m, 3048 m, 3028 m, 2960 m, 2905 m, 1472 s, 1462 s, 1396 s, 1260 s, 1228 vs, 1025 vs, 930 s, 842 s, 780 s, 765 vs, 745 vs, 728 vs, 712 s, 598 vs.

2. *By solvolysis from IV*

A mixture of 0.74 g (2 mmoles) IV, 60 ml acetone and 36 ml water are refluxed for 4 hours. After cooling 0.150 g potassium hydroxide in 4 ml water are added and the acetone is distilled in vacuum. The residue is extracted with ether and after its removal an oily product is obtained, which recrystallized from methanol yields 0.20 g (33.4%) IX, m.p. 132°. The mixed m.p. with an authentic sample shows no depression.

A sample (50 mg) treated with acetic anhydride (2 ml) and a drop of pyridine yield VIII (50 mg), m.p. 147°; mixed m.p. with an authentic sample shows no depression.

3. *By solvolytic addition from XIV*

A solution of 1.02 g (5 mmoles) XIV in 20 ml tetrahydrofuran and 10 ml water are treated with 0.90 g (5 mmoles) N-bromosuccinimide and two drops of conc. sulfuric acid and left for 24 hours at room temperature. By working up the mixture as described above 0.8 g IX are obtained (yield 53.5%), m.p. 132°.

The IR spectrum is identical to that of an authentic sample; the mixed m.p. shows no depression.

## *endo-4-syn-8-Dibromo-2,3,6,7-dibenzobicyclo[3.2.1.]octa-2,6-diene (X)*

1. *From IX with phosphorous tribromide*

A solution of 0.31 g (1 mmole) IX in 10 ml methylene chloride is treated with a solution of 0.27 g (1 mmole) phosphorous tribromide in 5 ml methylene chloride. The mixture is left for 12 hours at room temperature and then poured on ice. The organic layer is separated and washed to neutral lithmus with 5% sodium carbonate solution. After removal of the solvent 0.22 g X are obtained, m.p. 124° (from heptane or ethyl acetate/methanol); yield 60.5%.

$C_{16}H_{12}Br_2$ (364.08) Calc. C 52.78; H 3.32; Br 43.90
Found C 52.61; H 3.49; Br 43.26

The IR spectrum ($CS_2$ and $CCl_4$ solution; $cm^{-1}$): 3075 s, 3048 m, 3025 m, 2960 m, 1486 s, 1475 s, 1462 s, 1258 s, 1240 vs, 1210 s, 1175 s, 928 s, 898 s, 830 vs, 795 vs, 775 vs, 740 vs, 730 vs, 612 vs, 570 vs.

2. *By isomerization from IV*

A solution of 0.25 g IV in 20 ml anhydrous carbon tetrachloride is refluxed for 4 hours with silver bromide. (The silver bromide has been prepared by the Hunsdiecker reaction from 0.25 g silver acetate). After cooling the solution is filtered and the silver bromide precipitate washed with carbon tetrachloride. After evaporation of the solvent in vacuum and recrystallization of the oily residue from heptane 0.18 g X are obtained (72%), m.p. 124°, identical (IR spectrum) to the product obtained by the above described method.

3. *By bromine addition from XIV*

To a solution of 2.04 g (10 mmoles) XIV in 20 ml methylene chloride, a solution of 2.4 g (15 mmoles) bromine in 20 ml methylene chloride is added gradually with cooling and mechanical stirring. After removal of the solvent in vacuum, the oily residue is dissolved in boiling heptane. By cooling of the solution 3.0 g X are obtained (82.5%), m.p. 124°, identical (mixed m.p. without depression and identical IR spectrum) to the product obtained by the methods described above.

## *syn-8-Bromo-2,3,6,7-dibenzobicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien-4-one (XI)*

A solution of 0.60 g (2 mmoles) IX in 6 ml anhydrous pyridine is added in little portions to a suspension of $CrO_3 \cdot C_5H_5N$, prepared from 0.62 g chromic anhydride and 6.2 ml anhydrous pyridine, and the mixture is left 20 hours at room temperature. The mixture is poured then on ice and extracted with ether in a continuous extractor for 8 hours. By evaporation of the ether an oily product is obtained which is dissolved in warm methanol. By cooling of the solution 0.45 g XI are obtained (75%), m.p. 124° (from methanol)

$C_{16}H_{11}BrO$ (299.16) Calc. C 64.23 ; H 3.71; Br 26.71
Found C 64.27 ; H 3.89; Br 26.31

The IR spectrum ($CS_2$ and $CCl_4$ solution ; $cm^{-1}$) : 3080 m, 3050 m, 3032 m, 2968 m, 2935 w, 1705 vs, 1612 vs, 1472 vs, 1307 vs, 1285 s, 1242 vs, 1205 vs, 1103 s, 798 vs, 785 s, 768 vs, 755 vs, 740 vs, 730 vs.

*2,4-Dinitrophenylhydrazone*, orange crystals, m.p. 287° (from acetic acid).

$C_{22}H_{15}BrN_4O_4$ (479.28) Calc. C 55.13; H 3.15; Br 16.67
Found C 55.19; H 3.59; Br 15.87

***Oxime***, white crystals, m.p. 202° (from methanol).

$C_{16}H_{12}BrNO$ (314.18) Calc. C 61.16; H 3.85; Br 25.43; N 4.46
Found C 61.03; H 4.08; Br 25.66; N 4.42

By refluxing the oxime (0.314 g ; 1 mmole) with 0.11 g natrium hydroxide, 1.1 ml water, 6 ml acetone and 0.3 g benzene sulfochloride for 4 hours, 0.20 g lactam are obtained (63%), m.p. 175° (from dimethylformamide/water). This lactam shows a great resistance to hydrolysis; it cannot be hydrolysed even by refluxing with 70% sulfuric acid.

## *Ozonolysis of the acetoxybromo-derivative VIII*

In a suspension of 0.34 g (1 mmole) VIII in 10 ml 90% acetic acid, ozone is bubbled. Then 5 ml 30% hydrogen peroxide are added and the mixture is left for 24 hours at room temperature. By evaporation of the solvent in vacuum, 0.27 g acid $C_{10}H_{11}BrO_{10}$ are obtained, m.p. 82—84° (with dec.), yield 73%.

$C_{10}H_{11}BrO_{10}$ (371.10) Calc. C 32.36; H 2.99; Br 21.53
Found C 32.93; H 2.74; Br 24.63

Revue Roumaine de Chimie, 9, 359—363 (1964)

# PARTIALSYNTHESEN VON DEHYDROCAROTINEN

## I. DEHYDROCAROTINE AUS β-CAROTIN

CORNEL BODEA, VIRGIL TĂMAŞ und GAVRIL NEAMŢU
Lehrstuhl für Chemie und Biochemie, Landwirtschaftliche Hochschule, Cluj

*Eingegangen am 11. März 1964*

Durch Einwirkung von Chlorverbindungen mit beweglichem Chlor auf β-Carotin in Chloroformlösung erhält man mit guter Ausbeute Dehydrocarotine mit normaler Polyenkette, welche durch prototrope Umlagerung in Retrodehydrocarotine übergehen. Es werden auf dieser Weise 3,4; 3′, 4′-Bisdehydro-β-carotin, Retrobisdehydrocarotin und Anhydro-eschscholtzxanthin dargestellt.

Dehydrocarotine welche sich vom β-Carotin ableiten stellen eine Gruppe von noch wenig untersuchten Carotinoiden dar, die gegenüber dem β-Carotin eine erhöhte Reaktivität aufweisen. Das im Vergleich zum β-Carotin an Doppelbindungen reichere polyene System der Dehydrocarotine, kann der „normalen" oder der „Retro"-Form angehören. In der Natur wurden bisher nur einige sauerstoffhaltige Derivate des Retrodehydrocarotins (Isocarotins) aufgefunden und zwar das Eschscholtzxanthin, das Rhodoxanthin und das kürzlich in den Früchten von *Taxus baccata* entdeckte 3-Hydroxy-3′-keto-retrodehydrocarotin.[1]

Genauere Kenntnisse über die Darstellungsmöglichkeiten und über die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Dehydrocarotine sollen nicht nur einen Beitrag zur Chemie der Carotinoide liefern, sondern auch bessere Aussichten für des Auffinden von weiteren Derivaten der Dehydrocarotine in der belebten Natur eröffnen.

Dehydrocarotine konnten aus β-Carotin (I) durch verschiedene Methoden erhalten werden. So wurden dargestellt: Retrodehydrocarotin (Isocarotin, III) durch Einwirkung von Natriumthiosulfat auf Jodcarotin[2] und Retrobisdehydrocarotin (V) durch Oxydation von β-Carotin zu 3-Keto-3′,4′-dehydro-β-carotin, gefolgt von Reduktion zum entsprechenden Hydroxylderivat und anschließender Wasserabspaltung.[3] Als Sekundärprodukte treten Dehydrocarotine auch beim Behandeln von β-Carotin mittels Tetralinhydroperoxyds[4] und mittels Bleitetraacetats[5] auf. Mit kleinen

---

[1] C. Bodea, E. Nicoară und T. Salontai, *Rev. Roumaine Chim.*, **9** (1964) (unter Druck).
[2] R. Kuhn und E. Lederer, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **65**, 637 (1932).
[3] F. J. Petracek und L. Zechmeister, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 1427 (1956).
[4] C. Bodea, E. Nicoară und V. Tămaş, *Liebigs Ann. Chem.*, **627**, 237 (1959).
[5] C. Bodea und M. Florescu, *Stud. şi Cercet. Biochim. Acad. R.P.R.*, **3**, 13 (1960).

Ausbeuten wurden Dehydro-β-carotine durch Einwirkung von Bromsuccinimid und von Bromacetamid auf β-Carotin erhalten.[6]

Die vorliegenden Untersuchungen ergaben, daß gewisse Dehydrocarotine mit bedeutend besseren Ausbeuten als nach bisher bekannten Methoden durch Einwirkung von Chlorverbindungen mit beweglichem Chlor auf β-Carotin zugänglich sind. Verwendet wurden N,N′-Dichlorharnstoff, Chlorsuccinimid und Undekachlor-phenothiazin. Die höchsten Ausbeuten ergaben sich beim Arbeiten in Chloroformlösung.

*Tabelle 1*

**Ausbeuten mit denen man Dehydrocarotine erhält** in %

| Reagens | | II | IV | III | V | VI |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Bromsuccinimid** | | | | | | |
| in $CCl_4$ | | 2 | 1,5 | — | — | 0,67 |
| in $CHCl_3$ | | 1 | 1—1,25 | 2 | 1 | 0,5 |
| **Bromacetamid** | | | | | | |
| in $CCl_4$ | | 1,6 | 2,1 | — | — | — |
| **Undekachlorphenothiazin** | | | | | | |
| in $CHCl_3$ | | 0,5 | 10—11 | 0,5 | — | 0,5 |
| **Chlorsuccinimid** | | | | | | |
| in $CHCl_3$ | | 0,5 | 11 | 0,5 | — | 4—5 |
| **N,N′-Dichlorharnstoff** | $^1/_2$ Mol | — | 3—4 | — | 12—15 | 1 |
| in $CHCl_3$ | 1 ,, | — | 5 | — | 20—22 | 2—3 |
| | $1^1/_2$ ,, | — | 3 | — | 25 | 3—4 |
| | 2 ,, | — | 2 | — | 18—20 | 3—4 |
| | 3 ,, | — | Spuren | — | 15 | 2 |

In Tabelle 1 sind die Ausbeuten angegeben mit denen man Dehydrocarotine aus β-Carotin unter Einwirkung von Halogenderivaten erhält.

Wie ersichtlich entstehen unter Einwirkung von Chlorverbindungen 3,4; 3′,4′-Bisdehydro-β-carotin (IV) mit „normaler" Polyenkette und Retrobisdehydrocarotin (V) und Anhydro-eschscholtzxanthin (VI) mit „Retro"-Polyenketten in Mengen die 10 bis 20mal höher sind als bei Anwendung von Bromsuccinimid oder Bromacetamid. Besonders vorteilhaft ist die Darstellung von Retrobisdehydrocarotin unter Verwendung von N,N′-Dichlorharnstoff im molaren Verhältnis 1 zu $1^1/_2$, wobei die Dehydroverbindung mit 25%iger Ausbeute erhalten wird.

Die Dehydrocarotine 3,4-Dehydro-β-carotin (II) und Retrodehydrocarotin (III) werden nur in kleinen Mengen erhalten.

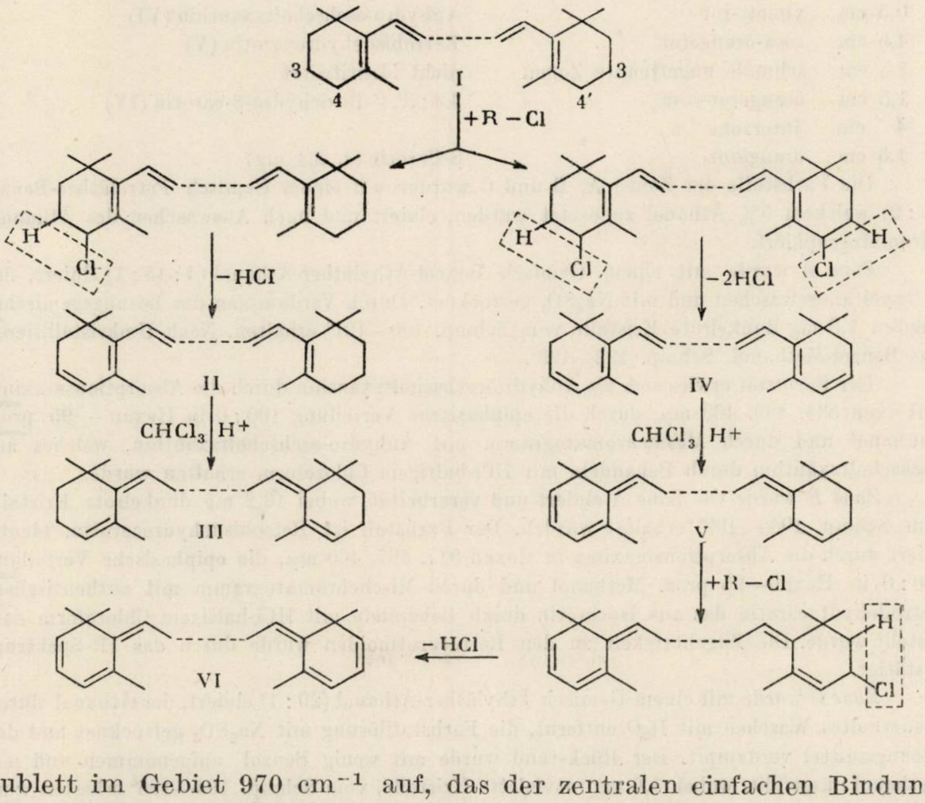
---

[6] G. Karmakar und L. Zechmeister, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 55 (1955); L. Wallcave und L. Zechmeister, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 4493 (1955); R. Entschel und P. Karrer, *Helv. Chim. Acta*, 41, 402 (1958).

Der Mechanismus nach dem die erwähnten Dehydrocarotine unter der Einwirkung von Chlorverbindungen entstehen ist in Schema 1 wiedergegeben.

Die durch Substitution in allylischer Stellung (4, 4′) entstandenen instabilen Chlorderivate gehen durch HCl-Abspaltung in Dehydrocarotine über. Die freigesetzte Salzsäure bewirkt eine prototrope Umlagerung der normalen Formen in die Retroformen. Wird die Säure durch ZnO-Zusatz gepuffert, dann ist die prototrope Umlagerung eingeschränkt, so daß die Retroformen nur in geringen Mengen auftreten.

Die Identifizierung der einzelnen Dehydrocarotine erfolgte auf Grund der Absorptionsmaxima im Sichtbaren, durch Mischchromatogramme mit authentischen Dehydrocarotinen und durch die IR-Spektren. Dehydrocarotine mit Retropolyenkette weisen ein charakteristisches Dublett im Gebiet 970 $cm^{-1}$ auf, das der zentralen einfachen Bindung zugeschrieben wird,[7] während sich bei den Dehydrocarotinen mit normaler Polyenkette in diesem Gebiet ein einziges Maximum findet.



---

[7] H. H. Strain, M. R. Thomas und I. I. Katz, *J. Org. Chem.*, **26**, 5061 (1961).

## EXPERIMENTELLER TEIL

N,N'-Dichlorharnstoff wurde durch Chlorierung von Harnstoff,[8] Chlorsuccinimid aus Succinimid und Hypochlorit[9] und Undekachlor-phenothiazin durch Chlorierung von Phenothiazin[10] dargestellt. Die Versuche wurden in frisch gereinigtem äthanolfreiem Chloroform, in $CO_2$-Atmosphäre bei Zimmertemperatur, unter Ausschluß von Licht, durchgeführt. Die Schmelzpunkte wurden in evakuierten Röhrchen bestimmt.

1. *Einwirkung von N,N'-Dichlorharnstoff auf* β-*Carotin.* Zu einer Lösung von 53 mg β-Carotin (1 Mol) in 45 cm$^3$ Chloroform wurden 19 mg N, N'-Dichlorharnstoff ($1^1/_2$ Mol) zugesetzt, wobei Farbvertiefung beobachtet wird. Es wurde 35 Min. lang gerührt, die Lösung hierauf mit 700 cm$^3$ Petroläther verdünnt, filtriert und sofort an einem Gemisch MgO-feiner Sand (1 : 2 in Gewicht) chromatographiert. Säule 3,5 × 20 cm. Entwickelt wurde mit einem Gemisch Petroläther-Benzol, in welchem der Benzolgehalt bis auf 40% gesteigert wird. Es ergaben sich folgende Zonen (von oben nach unten):

| | | | |
|---|---|---|---|
| | 2 cm | schmale ungetrennte Zonen | nicht identifiziert |
| A | 0,5 cm | violett-rot | Anhydro-eschscholtzxanthin (VI) |
| B | 4,5 cm | rosa-orangerot | Retrobisdehydrocarotin (V) |
| | 1,5 cm | schmale ungetrennte Zonen | nicht identifiziert |
| C | 1,5 cm | orangerot-rosa | 3,4 ; 3',4'-Bisdehydro-β-carotin (IV) |
| | 4 cm | Interzone | |
| | 1,5 cm | orangerot | β-Carotin (I, 2,4 mg) |

Die Farbstoffe der Zonen A, B und C wurden mit einem Gemisch Petroläther-Benzol 10 : 2) welchem 5% Äthanol zugesetzt wurden, eluiert und nach Auswaschen des Äthanols chromatographiert.

*Zone A* wurde mit einem Gemisch Benzol-Äthyläther-Äthanol (4 : 15 : 1) eluiert, das Äthanol ausgewaschen und mit $Na_2SO_4$ getrocknet. Durch Verdampfen des Lösungsgemisches wurden 1,8 mg dunkelrote Kristalle vom Schmp. 190—191° erhalten. Nach Umkristallisieren aus Benzol-Methanol, Schmp. 192—193°.

Der Farbstoff erwies sich als Anhydro-eschscholtzxanthin durch die Absorptionsmaxima n Hexan 534, 499, 469 mμ, durch die epiphasische Verteilung 100 : 0 in Hexan — 95 proz. Methanol und durch Mischchromatogramm mit Anhydro-eschscholtzxanthin, welches aus Eschscholtzxanthin durch Behandeln mit HCl-haltigem Chloroform erhalten wurde.

*Zone B* wurde wie Zone A eluiert und verarbeitet, wobei 13,2 mg dunkelrote Kristalle vom Schmp. 198 — 199° erhalten wurden. Der Farbstoff ist Retrobisdehydrocarotin, identifiziert durch die Absorptionsmaxima in Hexan 517, 487, 460 mμ, die epiphasische Verteilung 100 : 0 in Hexan—95 proz. Methanol und durch Mischchromatogramm mit authentischem Retrodehydrocarotin das aus Isocarotin durch Behandeln mit HCl-haltigem Chloroform dargestellt wurde. Die Zugehörigkeit zu den Retrocarotinoiden wurde durch das IR-Spektrum bestätigt.

*Zone C* wurde mit einem Gemisch Äthyläther-Äthanol (20 : 1) eluiert, der Äthanol durch wiederholtes Waschen mit $H_2O$ entfernt, die Farbstofflösung mit $Na_2SO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel verdampft. Der Rückstand wurde mit wenig Benzol aufgenommen und mit Methanol ausgefällt, wobei 1,6 mg rotviolette Kristalle, vom Schmp. 194—196° erhalten wurden. Die Absorptionsmaxima in Hexan 500, 470 mμ, die vollkommene epiphasische Verteilung in Hexan — 95 proz. Methanol und das Mischchromatogramm mit authentischem 3,4; 3′,4′-Bisdehydro-β-carotin, das durch Einwirkung von Bromsuccinimid auf β-Carotin in $CCl_4$ erhalten wurde, ergaben, daß der Farbstoff 3,4; 3′,4′-Bisdehydro-β-carotin ist. Das IR-Spektrum zeigte das Vorhandensein einer normalen Polyenkette an.

---

[8] F. D. CHATTAWAY, *J. Chem. Soc.*, **95**, 464 (1909).

[9] J. TSCHERNIAC, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **34**, 4213 (1901).

[10] C. BODEA und I. SILBERG, *Liebigs Ann. Chem.* (unter Druck).

2. *Einwirkung von Chlorsuccinimid auf* β-*Carotin.* Zu einer Lösung von 53,6 mg β-Carotin (1 Mol) in 30 $cm^3$ Chloroform wurde eine Lösung von 26,6 mg Chlorsuccinimid (2 Mol) in 60 $cm^3$ Chloroform zugesetzt und das Gemisch 5 Stdn. lang aufbewahrt. Hierauf wurde mit 900 $cm^3$ Petroläther verdünnt, filtriert, ausgewaschen, getrocknet und chromatographiert. Nach Entwicklung mit einem Gemisch Petroläther — Benzol in welchem der Gehalt an Benzol bis auf 40% gesteigert wurde, ergab sich folgendes Chromatogramm (Säule 4 × 25 cm; von oben nach unten):

| | | | |
|---|---|---|---|
| | 2 cm | schmale ungetrennte Zonen | nicht identifiziert |
| A | 3,5 cm | rot/violett | Anhydro-eschscholtzxanthin (VI) |
| B | 1,5 cm | rosa-orangerot | Retrodehydrocarotin (III) |
| C | 4,5 cm | orangerot-rosa | 3,4; 3′, 4′-Bisdehydro-β-carotin (IV) |
| D | 4,5 cm | orangerot | 3,4-Dehydro-β-carotin (II) |
| | 4 cm | orangerot | β-Carotin (I, 7 mg) |

Die Zonen A, B, C und D wurden wie oben unter 1. angegeben eluiert und verarbeitet.

Aus *Zone A* wurden 2,4 mg dunkelrote Kristalle erhalten. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Farbstoffes entsprachen dem Anhydro-eschscholtzxanthin.

Der Farbstoff aus *Zone B* erwies sich durch die Maxima in Hexan 502, 471 mμ und durch Mischchromatogramm mit Retrodehydrocarotin welches durch Einwirkung von Bleitetraacetat auf β-Carotin erhalten wurde, als Retrodehydrocarotin.

Aus *Zone C* wurden 5,5 mg Farbstoff erhalten, dessen Eigenschaften dem 3,4; 3′,4′-Bisdehydro-β-carotin entsprachen.

Der Farbstoff der *Zone D* erwies sich als 3,4-Dehydro-β-carotin (II) durch die Absorptionsmaxima in Hexan 490, 462 mμ und durch das Mischchromatogramm mit 3,4-Dehydro-β-carotin das aus β-Carotin mittels Bromsuccinimids in $CCl_4$ erhalten wurde.

3. *Einwirkung von Undekachlorphenothiazin auf* β-*Carotin.* Eine Lösung von 107,2 mg β-Carotin (3 Mol) in 40 $cm^3$ Chloroform wurde mit einer Lösung von 78 mg Undekachlorphenothiazin (2 Mol) in 35 $cm^3$ Chloroform versetzt. Nach 12—15 Min. wurde mit 800 $cm^3$ Petroläther verdünnt und der Niederschlag der aus Octachlorphenothiazin und unverbrauchtem Undekachlorphenothiazin besteht, abfiltriert. Die Lösung wurde wie oben chromatographiert. Entwickelt wurde mit einem Gemisch Petroläther-Benzol, in welchem der Gehalt an Benzol bis auf 10% gesteigert wurde. Es ergab sich folgendes Chromatogramm (Säule 4,5 × 40 cm, von oben nach unten):

| | | | |
|---|---|---|---|
| | 4 cm | schmale ungetrennte Zonen | nicht identifiziert |
| A | 3 cm | 2 Zonen, rot-violett und rosa-orangerot | Gemisch aus Anhydro-eschscholtzxanthin (VI) und Retrodehydrocarotin (III) |
| | 1 cm | Zwischenzone | |
| B | 11 cm | orangerot-rosa | 3,4,3′,4′-Bisdehydro-β-carotin (IV) |
| C | 2 cm | orangerot | 3,4-Dehydro-β-carotin (II) |
| | 6,5 cm | orangerot | β-Carotin (I, 13 mg) |

Die Identifizierung der Farbstoffe erfolgte wie oben.

Revue Roumaine de Chimie, 9, 359—363 (1964)

Revue Roumaine de Chimie, 9, 365—373 (1964)

# OXYDATION CATALYTIQUE DE L'ÉTHYLBENZÈNE A BARBOTAGE D'AIR EN PRÉSENCE DU NAPHTÉNATE DE COBALT

SIMION POPA et G. FURNICĂ

Université de Bucarest, Faculté de Chimie

*Reçu le 30 mars 1964*

On a étudié le processus de l'oxydation catalytique de l'éthylbenzène à barbotage d'air en présence du naphténate de cobalt en laboratoire et, par un processus technologique adéquat, on a préparé dans l'installation expérimentale une quantité de 610 kg d'acétophénone. Les résultats obtenus dans le laboratoire nous ont indiqué que, dans les conditions expérimentales données, on peut réaliser un rendement de 70—80% d'acétophénone, 10—15% d'acide benzoïque et 5% environ de méthylphénylcarbinol, mais si l'éthylbenzène contient au début de petites quantités d'acétophénone, la proportion de méthylphénylcarbinol du produit final diminue à 1—2%. Parmi les facteurs qui influencent le processus d'oxydation on a étudié : la concentration en naphténate de cobalt, l'eau de réaction, la température, le temps de réaction, le débit d'air et la présence initiale de l'acétophénone dans l'éthylbenzène en tant qu'impureté.

On a étudié le processus de l'oxydation de l'éthylbenzène à barbotage d'air en présence de la solution de naphténate de cobalt à 130—145°, avec un débit élevé d'air.

Dans le laboratoire, avec un débit de 120 litres d'air par heure, à 130—145°, en présence de 0,1% naphténate de cobalt on a oxydé 200 g d'éthylbenzène en acétophénone, la conversion étant de 90% environ. Dans l'installation expérimentale on a oxydé 1130 kg d'éthylbenzène en présence de la même proportion de catalyseur, à une température similaire mais à la pression de 3,5—3,8 atm et avec un débit d'air à la sortie de 10 m$^3$/h. On a obtenu ainsi 610 kg d'acétophénone qui contenait 4,5—7,5% carbinol, 1,5% eau, 3% éthylbenzène et 0,1% acidité libre.

Le problème de l'obtention des produits organiques de valeur qui contiennent de l'oxygène présente un intérêt particulier pour l'industrie, surtout lorsque la matière première est précisément l'hydrocarbure qui est oxydé.[1] L'oxydation des dérivés alkylés du benzène mène à la formation d'un mélange de produits oxygénés dont la composition dépend de la température, de la durée de l'action de l'oxygène, de la concentration du catalyseur et d'autres facteurs.

L'oxydation catalytique a fait l'objet de plusieurs recherches en utilisant comme catalyseurs de nombreuses combinaisons de Ni, Co, Ag et Mn.[2-9] L'action catalytique du naphténate de cobalt est indiquée dans un processus technologique pour la préparation de l'acide benzoïque, à partir du toluène, en mentionnant également la possibilité de son utilisation pour l'oxydation de l'éthylbenzène.

Les travaux de Bakh concernant l'action de l'oxygène dans les processus d'oxydation sous sa forme de diradical,[10] de même que la description du mécanisme de l'oxydation de l'éthylbenzène publiée par Emerson[11] ont constitué autant d'indications pour l'obtention de l'acétophénone à partir de l'éthylbenzène par catalyse homogène et, par la modification des facteurs intérieurs et extérieurs du milieu de réaction, on a réussi à élever la conversion au-dessus de 50%.

Partant de ces considérations, nous avons entrepris dans le laboratoire une étude concernant l'influence de certains facteurs sur l'oxydation de l'éthylbenzène à barbotage d'air en présence du naphténate de cobalt, afin d'obtenir de l'acétophénone ayant un contenu minimum en carbinol et d'élever la conversion à des valeurs proches de 70—90%; ultérieurement, nous avons transposé le processus d'oxydation dans l'installation expérimentale pour préparer des quantités plus grandes de produits, en vérifiant ainsi l'efficience de la méthode d'oxydation catalytique de l'éthylbenzène dans l'acétophénone.

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

On a oxydé dans le laboratoire 200 g d'éthylbenzène dans une installation en verre, ayant la forme d'une colonne à reflux, similaire à celle de la figure 1, et on a analysé l'influence des facteurs suivants sur la composition du produit final et sur la conversion d'oxydation : la quantité de catalyseur, l'eau de réaction, la température et le temps de réaction, le débit d'air et la présence initiale de l'acétophénone.

[1] L. S. Sosin et M. A. Sladkov, *Uspekhi Khim.*, **3**, 377 (1954).

[2] H. Sanders et H. Keag, *Ind. Eng. Chem.*, **45**, 2 (1953).

[3] E. P. King, *Ind. Eng. Chem.*, **21**, 1227 (1929).

[4] N. H. Stephens, *J. Amer. Chem. Soc.*, **48**, 1824 (1926).

[5] I. G. Farbenindustrie — France, 646 087/1929. *Chem. Zentr.*, **1929**—I—1507.

[6] I. G. Farbenindustrie — Angleterre, 309 005/1927. *Chem. Zentr.*, **1929**—II—1072.

[7] I. G. Farbenindustrie — Allemagne, 522 255/1931. *Chem. Zentr.*, **1931**—I—7372.

[8] W. S. Emerson et J. W. Heyd, U.S.A. 24 474 003/1948. *Chem. Abstr.*, **1948**—42—8824.

[9] W. S. Emerson et J. W. Heyd, U.S.A. 2 376 674/1945. *Chem. Abstr.*, **1945**—39—3534.

[10] N. A. Bakh, "Izbrannye trudy", Akad. Nauk S.S.S.R., 1950, p. 144.

[11] S. Sidney, *Ind. Eng. Chem.*, **17**, 394 (1945).

On a utilisé des solutions de naphténate de cobalt en éthylbenzène ayant des teneurs entre 0,001 et 1,0%, à travers lesquelles on a barboté de l'air en variant le débit pour chaque échantillon étudié, entre 5,7—120 l/h/100 g d'éthylbenzène. La température de la réaction a varié entre 110—160° et, parallèlement, pour quelques échantillons, on a séparé l'eau de réaction par reflux et on a rejeté la couche aqueuse.

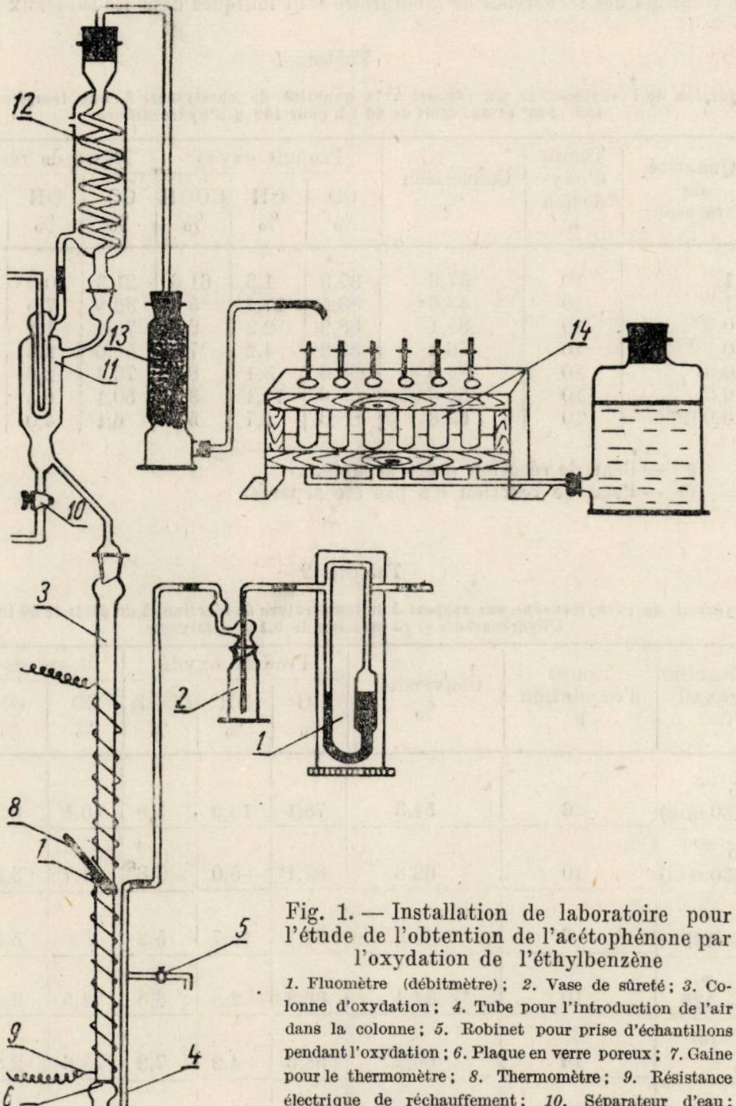


Fig. 1. — Installation de laboratoire pour l'étude de l'obtention de l'acétophénone par l'oxydation de l'éthylbenzène

*1.* Fluomètre (débitmètre) ; *2.* Vase de sûreté ; *3.* Colonne d'oxydation ; *4.* Tube pour l'introduction de l'air dans la colonne ; *5.* Robinet pour prise d'échantillons pendant l'oxydation ; *6.* Plaque en verre poreux ; *7.* Gaine pour le thermomètre ; *8.* Thermomètre ; *9.* Résistance électrique de réchauffement ; *10.* Séparateur d'eau ; *11—12.* Réfrigérateurs ; *13.* Tour d'absorption (charbon actif) ; *14.* Vase pour le captage d'échantillons de gaz.

D'autres expériences ont été consacrées à l'étude de l'influence de l'acétophénone sur le processus de l'oxydation en utilisant des solutions à 0,1% et 20% acétophénone en éthylbenzène.

Les résultats des recherches de laboratoire sont indiqués dans les tableaux 1—5.

*Tableau 1*

**Oxydation de l'éthylbenzène par rapport à la quantité de catalyseur, à une température de 130—145° et un débit de 60 l/h pour 100 g d'hydrocarbure**

| Quantité de catalyseur | Temps d'oxydation h | Conversion % | Produit oxydé |  |  | Masse de réaction |  |  |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
|  |  |  | CO % | OH % | COOH % | CO % | OH % | COOH % |
| 1(a) | 10 | 57,6 | 37,9 | 1,3 | 61,6 | 21,3 | 0,8 | 35,5 |
| 1(b) | 10 | 43,6 | 83,5 | 17,2 | 5,2 | 36,5 | 7,5 | 2,3 |
| 0,1(a) | 10 | 85,1 | 88,2 | 2,2 | 9,5 | 75,1 | 1,9 | 8,1 |
| 0,1(b) | 10 | 66,2 | 88,2 | 4,2 | 7,2 | 58,6 | 2,8 | 4,8 |
| 0,01(a) | 10 | 89,6 | 89,6 | 3,1 | 8,4 | 79,4 | 2,8 | 7,4 |
| 0,01(b) | 10 | 58,6 | 85,6 | 11,1 | 3,2 | 50,1 | 6,5 | 1,9 |
| 0,001(a) | 10 | 69,6 | 88,3 | 5,7 | 5,9 | 6,1 | 4,0 | 4,1 |

(a) — l'eau de réaction a été séparée.
(b) — l'eau de réaction n'a pas été séparée.

*Tableau 2*

**Oxydation de l'éthylbenzène par rapport à la température de réaction, à un débit de 60 l/h, 100 g d'hydrocarbure et en présence de 0,1% catalyseur**

| Température de travail °C | Temps d'oxydation h | Conversion % | Produit oxydé |  |  | Masse de réaction |  |  |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
|  |  |  | CO % | OH % | COOH % | CO % | OH % | COOH % |
| 115 (a) (30 à 130 min) | 6 | 51,3 | 78,1 | 15,9 | 5,8 | 40,1 | 8,2 | 3,0 |
| 115 (a) (30 à 130 min) | 10 | 62,8 | 87,1 | 5,0 | 7,8 | 54,7 | 3,2 | 4,9 |
| (a) 130—135 | 6 | 55,6 | 84,1 | 15,7 | 5,2 | 46,8 | 5,8 | 3,0 |
| (a) 130—135 | 10 | 84,4 | 88,3 | 2,8 | 8,8 | 74,5 | 2,4 | 7,5 |
| (b) 130 | 10 | 66,2 | 88,5 | 4,2 | 7,2 | 58,6 | 2,8 | 4,8 |
| (a) 140—145 | 10 | 90,5 | 88,3 | 1,3 | 9,8 | 80,0 | 1,0 | 9,5 |
| (a) 145—150 | 10 | 91,6 | 87,8 | 0,5 | 11,5 | 80,5 | 0,5 | 10,6 |

(a) — l'eau de réaction a été séparée.
(b) — l'eau de réaction n'a pas été séparée.

*Tableau 3*

**Oxydation de l'éthylbenzène par rapport au débit spécifique d'air, à 130°, en présence de 0,1% catalyseur**

| Débit l/h/100 g | Conversion % | Temps d'oxydation h | Produit oxydé CO % | Produit oxydé OH % | Produit oxydé COOH % | Masse de réaction CO % | Masse de réaction OH % | Masse de réaction COOH % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 5,7 $^{(x\ b)}$ | 57,4 | 25 | 71,0 | 17,0 | 11,1 | 40,7 | 9,8 | 6,4 |
| 15 $^{(a)}$ | 26,5 | 6 | 58,1 | 38,4 | 3,4 | 15,4 | 10,2 | 0,9 |
| 15 $^{(a)}$ | 44,0 | 9 | 64,3 | 32,3 | 3,4 | 28,3 | 14,2 | 1,5 |
| 15 $^{(a)}$ | 88,3 | 20 | 84,3 | 5,6 | 10,0 | 74,5 | 5,0 | 8,8 |
| 60 $^{(a)}$ | 59,1 | 6 | 84,9 | 8,4 | 6,5 | 50,2 | 5,0 | 3,9 |
| 60 $^{(a)}$ | 80,5 | 9 | 87,4 | 3,4 | 9,0 | 70,4 | 2,8 | 7,3 |
| 60 $^{(a)}$ | 90,6 | 12 | 88,2 | 0,8 | 10,8 | 79,9 | 0,8 | 9,9 |
| 60 $^{(b)}$ | 56,2 | 6 | 80,4 | 13,3 | 6,2 | 45,2 | 7,5 | 3,5 |
| 60 $^{(b)}$ | 66,0 | 9 | 87,7 | 5,9 | 6,3 | 57,9 | 3,9 | 4,2 |
| 120 $^{(a)}$ | 87,3 | 6 | 86,4 | 0,2 | 13,2 | 75,6 | 0,2 | 11,5 |
| 120 $^{(b)}$ | 64,9 | 6 | 85,6 | 6,1 | 8,1 | 55,6 | 4,0 | 5,3 |
| 120 $^{(b)}$ | 69,4 | 8 | 86,4 | 5,7 | 8,1 | 60,0 | 4,0 | 5,4 |

(a) — l'eau de réaction a été séparée.
(b) — l'eau de réaction n'a pas été séparée.
(x) — travail non publié de l'ingénieur M. Bordei.

*Tableau 4*

**Concernant la variation de la température du liquide pendant l'oxydation de l'éthylbenzène**

| Quand on sépare l'eau: Temps d'oxydation, minutes | Quand on sépare l'eau: Température °C | Quand on ne sépare pas l'eau: Temps d'oxydation, minutes | Quand on ne sépare pas l'eau: Température °C |
|---|---|---|---|
| 0— 10 | 130 | 0— 60 | 130 |
| 10— 20 | 132 | 60— 80 | 126 |
| 20— 40 | 134 | 80—120 | 122 |
| 40— 60 | 135 | 120—160 | 118 |
| 60—100 | 136 | 160—180 | 115 |
| 100—140 | 138 | 180—200 | 110 |
| 140—200 | 140 | 200—240 | 116 |
| 240—300 | 142 | 240—300 | 122 |
| 300—340 | 150 | 300—360 | 125 |
| 340—380 | 155 | 360—480 | 127 |
| 380—420 | 160 | 480—540 | 129 |
| 420—480 | 165 | 540—600 | 130 |

*Tableau 5*

**Oxydation de l'éthylbenzène par rapport à la teneur en acétophénone en tant qu'impureté, à 130—140°, avec un débit de 60 l/h, 100 g d'hydrocarbure, 0,1% catalyseur, avec la séparation de l'eau de réaction**

| Addition d'acétophénone % | Temps d'oxydation h | Conversion % | Produit oxydé CO % | Produit oxydé OH % | Produit oxydé COOH % | Masse de réaction CO % | Masse de réaction OH % | Masse de réaction COOH % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,1 | 8 | 91,1 | 88,3 | 0,8 | 10,7 | 80,5 | 0,8 | 9,8 |
| 0,1 | 10 | 92,3 | 88,4 | 0,5 | 11,0 | 81,6 | 0,5 | 10,2 |
| 0,1 | 12 | 92,2 | 89,2 | 0,4 | 11,3 | 82,4 | 0,3 | 10,5 |
| 20 | 4 | 70,7 | 91,0 | 1,4 | 8,5 | 64,3 | 1,1 | 5,3 |
| 20 | 8 | 94,0 | 89,1 | 0,4 | 10,4 | 83,8 | 0,4 | 9,8 |

Le contrôle permanent du processus d'oxydation a été réalisé par l'analyse du gaz éliminé, en dosant la teneur en $CO_2$ et $O_2$. A certains intervalles on a déterminé la valeur de l'indice de réfraction ($n_D^{20}$) du mélange oxydé et le produit final a été analysé du point de vue quantitatif par le dosage des fonctions $-COOH$, $>CO$ et $>$ CHOH. [11,12] La fonction $>CO$ a été dosée avec $(NH_2OH)HCl$, la fonction $>$ CHOH par acétylation en anhydride acétique et la fonction —COOH par la méthode alcalimétrique. Les résultats concernant le contrôle par l'indice de réfraction ($n_D^{20}$) sont inscrits dans les tableaux 6—8 et la valeur des dosages fonctionnels dans les tableaux 1—8.

*Tableau 6*

**Oxydation de 200 g d'hydrocarbure en présence de 0,1% catalyseur, à 115°—130°, avec un débit de 120 l/h, avec la séparation de l'eau de réaction**

| Temps d'oxydation h | $n_D^{20}$ de la masse de réaction | Conversion % | Produit oxydé | | | Masse de réaction | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | CO % | OH % | COOH % | CO % | OH % | COOH % |
| 0 | 1,4955 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 0,5 | 1,5010 | 18,3 | 30,0 | 67,2 | 2,7 | 5,5 | 12,3 | 0,5 |
| 1 | 1,5055 | 27,9 | 54,8 | 41,5 | 3,5 | 15,3 | 11,6 | 1,0 |
| 2 | 1,5080 | 35,9 | 65,6 | 30,3 | 3,9 | 23,6 | 10,9 | 1,4 |
| 3 | 1,5165 | 47,2 | 77,1 | 18,8 | 4,0 | 36,4 | 8,9 | 1,9 |
| 4 | 1,5195 | 51,4 | 82,2 | 12,2 | 5,4 | 42,3 | 6,3 | 2,8 |
| 5 | 1,5210 | 55,1 | 84,0 | 10,1 | 5,9 | 46,3 | 5,6 | 3,2 |
| 6 | 1,5235 | 59,1 | 84,9 | 8,4 | 6,5 | 50,2 | 5,0 | 3,9 |
| 7 | 1 5255 | 69,2 | 86,8 | 5,9 | 7,2 | 60,1 | 4,1 | 5,0 |
| 8 | 1,5285 | 78,2 | 87,0 | 4,0 | 8,8 | 68,1 | 3,2 | 6,9 |
| 9 | 1,5300 | 80,5 | 87,4 | 3,4 | 9,0 | 70,4 | 2,8 | 7,3 |
| 10 | 1,5320 | 85,1 | 88,2 | 2,2 | 9,5 | 75,1 | 1,9 | 8,1 |
| 11 | 1,5325 | 88,8 | 88,8 | 1,3 | 9,8 | 78,9 | 1,2 | 8,7 |
| 12 | 1,5330 | 90,6 | 90,6 | 0,8 | 10,8 | 79,9 | 0,8 | 9,9 |

*Tableau 7*

**Oxydation de 200 g d'hydrocarbure en présence de 0,1% catalyseur, à 115°—130°, avec un débit de 120 l/h, sans la séparation de l'eau de réaction**

| Temps d'oxydation h | $n_D^{20}$ de la masse de réaction | Conversion % | Produit oxydé | | | Masse de réaction | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | CO % | OH % | COOH % | CO % | OH % | COOH % |
| 0 | 1,4955 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1 | 1,5055 | 27,9 | 54,8 | 41,5 | 3,5 | 15,3 | 11,6 | 1,0 |
| 2 | 1,5080 | 35,9 | 65,6 | 30,4 | 3,9 | 23,6 | 10,9 | 1,4 |
| 3 | 1,5100 | 44,4 | 74,0 | 24,5 | 3,6 | 32,9 | 10,9 | 1,6 |
| 4 | 1,5115 | 52,7 | 76,0 | 20,6 | 3,4 | 40,0 | 10,9 | 1,8 |
| 5 | 1,5135 | 54,9 | 77,2 | 17,3 | 5,4 | 42,4 | 9,5 | 3,0 |
| 6 | 1,5160 | 56,2 | 80,4 | 13,3 | 6,2 | 45,2 | 7,5 | 3,5 |
| 7 | 1,5180 | 59,9 | 82,8 | 11,0 | 6,1 | 49,6 | 6,6 | 3,7 |
| 8 | 1,5215 | 62,2 | 84,1 | 9,3 | 6,2 | 52,5 | 5,8 | 3,9 |
| 9 | 1,5220 | 66,0 | 87,7 | 5,9 | 6,3 | 57,9 | 3,9 | 4,2 |
| 10 | 1,5225 | 66,2 | 88,5 | 4,2 | 7,2 | 58,6 | 2,8 | 4,8 |

---

[12] S. SIDNEY, *J. Amer. Chem. Soc.*, **57**, 57 (1935).

*Tableau 8*

**Oxydation de 200 g d'éthylbenzène en présence de 0,1% catalyseur, à 130°—145°, avec un débit de 30 l/h et la séparation de l'eau de réaction**

| Temps d'oxydation h | $n_D^{20}$ de la masse de réaction | Conversion % | Produit oxydé | | | Masse de réaction | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | CO % | OH % | COOH % | CO % | OH % | COOH % |
| 0 | 1,4955 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1 | 1,4990 | 2,8 | 53,5 | 42,8 | 3,5 | 1,5 | 1,2 | 0,1 |
| 2 | 1,5000 | 5,6 | 53,5 | 42,8 | 3,5 | 3,0 | 2,4 | 0,2 |
| 3 | 1,5010 | 9,9 | 54,5 | 42,3 | 3,3 | 5,4 | 4,2 | 0,3 |
| 4 | 1,5020 | 13,8 | 60,1 | 37,0 | 2,9 | 8,3 | 5,1 | 0,4 |
| 5 | 1,5025 | 21,1 | 58,2 | 38,3 | 3,4 | 12,3 | 8,1 | 0,7 |
| 6 | 1,5035 | 26,5 | 58,1 | 38,4 | 3,4 | 15,4 | 10,2 | 0,9 |
| 7 | 1,5050 | 32,9 | 55,3 | 41,4 | 3,3 | 18,2 | 13,6 | 1,1 |
| 8 | 1,5070 | 41,0 | 60,0 | 36,5 | 3,4 | 24,6 | 15,0 | 1,4 |
| 9 | 1,5090 | 44,0 | 64,3 | 32,3 | 3,4 | 28,3 | 14,2 | 1,5 |
| 10 | 1,5110 | 49,2 | 70,3 | 26,2 | 3,4 | 34,6 | 12,9 | 1,7 |
| 11 | 1,5145 | 54,7 | 74,5 | 21,3 | 4,1 | 40,8 | 11,6 | 2,3 |
| 12 | 1,5170 | 60,2 | 77,2 | 18,1 | 4,7 | 46,5 | 10,9 | 2,8 |
| 13 | 1,5195 | 64,5 | 80,1 | 14,4 | 5,4 | 51,7 | 9,3 | 3,5 |
| 14 | 1,5240 | 72,3 | 82,1 | 11,6 | 6,1 | 59,3 | 8,4 | 4,6 |
| 15 | 1,5270 | 76,1 | 83,0 | 9,9 | 7,0 | 63,2 | 7,5 | 5,4 |
| 16 | 1,5300 | 80,3 | 82,4 | 8,8 | 9,0 | 66,2 | 6,8 | 7,3 |
| 17 | 1,5305 | 83,0 | 82,8 | 7,2 | 9,8 | 68,8 | 6,0 | 8,2 |
| 18 | 1,5315 | 84,3 | 83,0 | 6,8 | 10,2 | 69,9 | 5,8 | 8,6 |
| 19 | 1,5320 | 85,3 | 83,5 | 6,3 | 10,0 | 71,3 | 5,4 | 8,6 |
| 20 | 1,5330 | 88,3 | 84,3 | 5,6 | 10,0 | 74,5 | 5,0 | 8,8 |

La transposition du processus technologique dans l'installation expérimentale a été effectuée par l'oxydation de 1 130 kg d'éthylbenzène pur, par charges de 80 kg, auxquelles on a ajouté ensuite 0,1—0,125 % naphténate de cobalt. La réaction s'est produite dans un réacteur à chemise à vapeurs surchauffés muni de colonne à reflux et séparateur de l'eau de réaction. La température intérieure a été maintenue à 135—145°, le débit de sortie de l'air barboté a été de 10 m³/h, réalisant à l'intérieur du réacteur une pression de 3,5—3,8 atm. On a effectué le barbotage de l'air comprimé jusqu'à ce que la composition du gaz de sortie ait indiqué une absorption d'oxygène de 20% minimum et une teneur en $CO_2$ de 0,8—1,0%. Dans ces conditions, la période d'oxydation des 80 kg d'éthylbenzène a été de 7—8 heures. Après la réaction, le contenu du réacteur a été refroidi à 50—60° et il a été déchargé dans un récipient à entraînement à vapeur, en introduisant un courant de vapeur ayant un débit de 58—60 kg de liquide condensé/h (50—52 kg vapeur/h). Pour une charge initiale de 80 kg d'éthylbenzène on a séparé, à la partie supérieure du liquide entraîné, 25—35 kg environ d'éthylbenzène récupéré. La solution du récipient a été neutralisée avec de l'hydroxyde de sodium 10%, jusqu'à un pH = 7 ; on a continué l'entraînement à vapeu r et l'acétophénone s'est séparée à la partie inférieure du liquide condensé ; on a lavé avec de l'hydroxyde de sodium 10% et on a rejeté la couche aqueuse.

Dans ces conditions, le produit fini (45—55 kg d'acétophénone brute) contenait 1,5% eau, 3% éthylbenzène, 5—7% carbinol et 0,1% acidité libre. La séparation des cristaux d'acétophénone purifiée est réalisée par le refroidissement du produit brut et, éventuellement, par sa distillation dans le vide. Les cristaux obtenus avaient une température de fusion de 18—19°.

Il résulte de 50 kg d'acétophénone brute environ 40—45 kg d'acétophénone purifiée, sous la forme d'un liquide huileux qui peut cristalliser à 19°.

La récirculation de l'éthylbenzène récupéré contenant de petites quantités de cétone diminue le temps d'oxydation à 5—7 heures et permet l'isolement de 55 kg d'acétophénone brute pour une charge de 80 kg d'hydrocarbure.

## INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS

De l'analyse des résultats obtenus dans le laboratoire, concernant l'oxydation de l'éthylbenzène en présence du naphténate de cobalt par barbotage d'air, résultats indiqués dans les tableaux 1—8, il en ressort :

Les teneurs élevées en catalyseur dans l'éthylbenzène soumis à l'oxydation exercent une influence défavorable sur la formation du méthylphénylcarbinol et permettent l'oxydation, en proportions élevées, de l'acétophénone en acide benzoïque. Mais, quand même, la conversion du processus d'oxydation ne dépasse pas 60% (tableau 1).

La présence de l'eau de réaction dans le mélange soumis à l'oxydation influence favorablement la formation du méthylphénylcarbinol, du fait, probablement, qu'elle dissout une partie de ses radicaux $HO^{\cdot}$, en bloquant ainsi les nouvelles réactions d'oxydation. En même temps, l'eau de réaction diminue la température du mélange ce qui limite la conversion à des valeurs peu élevées (tableaux 1—5).

La température du mélange exerce une grande influence sur le processus d'oxydation parce que la stabilité thermique des hydroperoxydes formés est relative. On constate qu'il existe une température optimum lorsque la conversion est au maximum et la quantité de carbinol formée est petite ; on peut observer ce phénomène surtout à des températures élevées. Pendant que la quantité de carbinol diminue, on peut observer une augmentation de la quantité d'acide benzoïque (tableaux 1—5).

L'influence du débit d'air sur le processus d'oxydation n'est pas complètement éclaircie par les travaux publiés ; quelques études indiquent que le débit influence l'oxydation jusqu'à ce que l'absorption de l'oxygène atteigne sa valeur maximum. [13] Par nos recherches présentées dans cet article on a pu constater une influence nette du débit d'air après avoir dépassé la valeur maximum de l'absorption de l'oxygène. On peut observer que la formation du carbinol est diminuée par des valeurs élevées du débit d'air et que la conversion élevée du processus d'oxydation est réalisée dans une brève période (tableau 3).

On relève encore l'action antagoniste de l'eau de réaction par rapport à l'action du débit d'air. L'eau influence favorablement la formation du carbinol et inhibe l'apparition des quantités augmentées d'acide benzoïque, contrairement à l'action exercée par un débit élevé d'air sur la formation de ces deux éléments composants du produit final de la réaction.

---

[13] C. F. Senseman et I. J. Stubbs, *Ind. Eng. Chem.*, **25**, 1286 (1933).

L'influence de l'acétophénone en tant qu'impureté initiale sur le processus d'oxydation de l'éthylbenzène n'est pas mentionnée dans la littérature ; par nos recherches, nous avons constaté que l'acétophénone réduit beaucoup le temps d'oxydation, en diminuant la période d'incubation des réactions. La conversion atteint également dans ces conditions 94% (tableau 5).

Les résultats susmentionnés nous permettent d'admettre l'existence de 3 phases dans le processus d'oxydation de l'éthylbenzène par barbotage d'air :

— la formation simultanée du méthylphénylcarbinol et de l'acétophénone,

— l'oxydation ultérieure du méthylphénylcarbinol dans l'acétophénone,

— l'oxydation, par la suite, de l'acétophénone dans l'acide benzoïque.

La durée de ces phases et la proportion dans laquelle elles peuvent contribuer à la réalisation du produit final oxydé dépend en grande mesure des facteurs analysés ci-dessus. La composition du produit oxydé est déterminée par le moment où s'est arrêté le processus d'oxydation et par la nature de la phase prépondérante où s'est brisée la chaîne des réactions chimiques.

## CONCLUSIONS

1. Les recherches effectuées mettent en évidence le rôle de quelques facteurs extérieurs et intérieurs du milieu de réaction du processus d'oxydation de l'éthylbenzène ; on peut considérer comme facteurs principaux : la température de la réaction, la concentration du catalyseur, le débit du courant d'air, la présence de l'acétophénone et de l'eau de réaction.

2. Par la modification des facteurs mentionnés on peut obtenir, après 6—8 heures, à partir de l'éthylbenzène, une quantité appréciable d'acétophénone (70—80%), qui contient au maximum 0,5—1,5% de méthylphénylcarbinol et 10% d'acide benzoïque, à 130 — 145°, avec 60 l air/h/100 g hydrocarbure, en présence du naphténate de cobalt 0,1%, de l'acétophénone 0,1% et par l'élimination graduelle de l'eau de réaction.

3. La transposition à l'échelle de l'installation expérimentale du processus technologique de laboratoire a permis la préparation de l'acétophénone dans une seule phase, dans une installation très simple. Le rendement de la consommation spécifique est favorable à la production à l'échelle industrielle concernant la préparation de l'acétophénone ayant une pureté acceptable.

4. Dans les conditions susmentionnées, par le captage de l'éthylbenzène entraîné (par exemple avec du charbon actif), les pertes en matériels ne dépassent pas 5%. L'acide benzoïque formé en tant qu'un deuxième produit principal d'oxydation est un produit chimique qui peut être utilisé.

Revue Roumaine de Chimie, 9, 375—381 (1964)

# METHYLENE BASES OF HETEROCYCLES V.[1]

## REARRANGEMENT OF THIOLCARBOXYLIC ESTERS: A NEW WAY TO 4-THIAZOLINES

VIORICA I. DÉNES,[2] GHEORGHE CIURDARU and MARCELA FĂRCĂŞAN

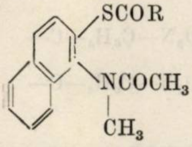
Chemical Institute of the Academy of the R.P.R., Cluj

*Received March 31, 1964*

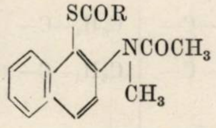
**Aromatic and α, β-unsaturated acylmercaptans with an adjacent methylacetamino group pass, on heating, into N-methyl 2-acylmethylene-thiazolines.**

In a previous paper[3] we reported that the 2-methylacetylamino-S-acyl-thiophenols undergo a thermal rearrangement. On heating, the acyl group migrates from the S atom to the acetylic methyl group, with simultaneous water elimination and cyclization, leading to N-methyl-2-acylmethylene-benzothiazolines.

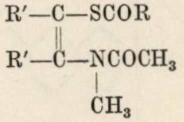
In order to explore the scope of this reaction, we prepared a series of thiolcarboxylic esters[4] with a methylacetylamino group in β position, using our previoulsy described method[3]; thionaphtolderivatives (Ia—IIc), vinylmercapto esters (IIIa—Vc) and an ethylmercapto ester (VIc) were thus synthesized (table 3).



I

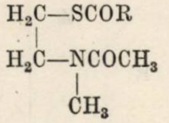


II



$$\begin{array}{l} R'-C-SCOR \\ \qquad \| \\ R'-C-NCOCH_3 \\ \qquad\qquad | \\ \qquad\qquad CH_3 \end{array}$$

III-V



$$\begin{array}{l} H_2C-SCOR \\ \qquad | \\ H_2C-NCOCH_3 \\ \qquad\qquad | \\ \qquad\qquad CH_3 \end{array}$$

VI

With these substances we carried out the thermal rearrangement, under the conditions previously given,[3] and established that the thiolesters Ia—Vc react in the expected manner affording the corresponding N-methyl-2-acylmethylene-4-thiazolines (VII—XIc) with nearly quantitative yields (table 4).

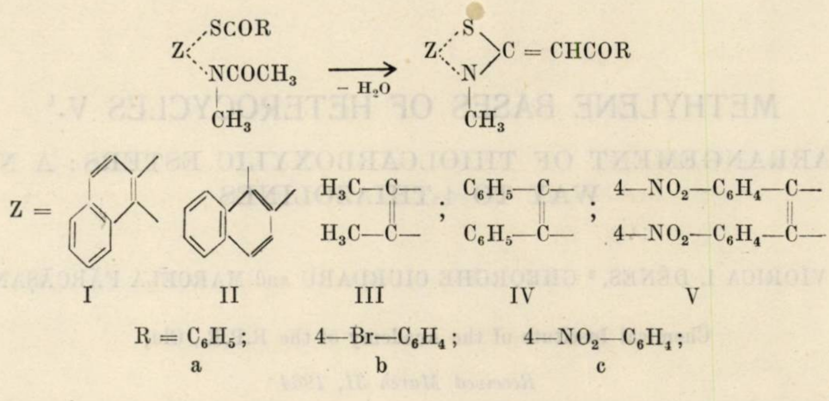
---

[1] Paper IV: V. I. DÉNES, M. FĂRCĂŞAN and GH. CIURDARU, *Chem. Ber.*, **97**, 1246 (1964).

[2] To whom correspondence concerning this paper should be addressed.

[3] V. I. DÉNES, GH. CIURDARU and M. FĂRCĂŞAN, *Chem. Ber.*, **96**, 2691 (1963).

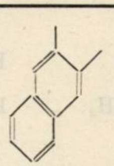
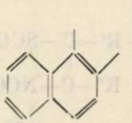
[4] Investigations concerning carboxylic and selenocarboxylic esters are in course; their results will be published shortly.



The reaction temperature varies depending on Z and R. Indeed, maintaining R invariable and changing only part Z of the molecules, we found that the 1-methylacetylamino-2-thionaphtol derivatives (Ia—Ic) require the highest rearrangement temperature ; this decreases progressively, reaching its lowest values for the esters of the 1,2-di (4-nitrophenyl)-2-methylacetylamino-vinyl-mercaptan (Va—Vc). On the other hand, if Z is constant, the reaction temperature is determined by the nature of R ; it decreases with about 20—30° when passing from the benzoyl to the 4-nitrobenzoyl group (table 1), in agreement with those previously observed in the case of analogous thiophenol derivatives. [3] This fact is consistent with the earlier exposed supposition that the rearrangement proceeds through a cyclic transition state.

*Table 1*

**The reaction temperatures of the 2-methyl-acetylamino-S-acyl mercaptans (°C)**

| Z / R |  |  | $H_3C—C—$<br>$\|\|$<br>$H_3C—C—$ | $C_6H_4—C—$<br>$\|\|$<br>$C_6H_4—C—$ | $4—O_2N—C_6H_4—C—$<br>$\|\|$<br>$4—O_2N—C_6H_4—C—$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_6H_5$ | 241—243<br>(Ia) | 199—200<br>(IIa) | 178—180<br>(IIIa) | 172—175<br>(IVa) | 159—161<br>(Va) |
| $4—Br—C_6H_4$ | 228—231<br>(Ib) | 194—196<br>(IIb) | 169—171<br>(IIIb) | 151—153<br>(IVb) | 148—151<br>(Vb) |
| $4—O_2N—C_6H_4$ | 215—217<br>(Ic) | 175—180<br>(IIc) | 160—162<br>(IIIc) | 143—145<br>(IVc) | 123—125<br>(Vc) |

In the same paper [3] we pointed out that the process is rather *inter* than *intramolecular*. This conclusion proceeded from the fact that a mixture of two thiolcarboxylic esters heated at their rearrangement temperature, yields four, chromatographically separable, 2-acylmethylene-benzothiazolines, which could not be formed by an acyl interchange between the end products. The reinvestigation of this problem on a mixture of IIIb and IVc led to similar results : we obtained four 2-acylmethylene compounds (IXb, Xc, IXc and Xb); similarly we demonstrated that acyl group migrations between these endproducts are impossible under the given conditions.

In order to obtain new data concerning the reaction mechanism, which was not considered as fully elucidated, we examined the possibility of transacylation also between other substances which can coexist in the reaction mixture. Thus, we could prove that such a reaction does not occur between a thiolcarboxyilic ester and a 2-acylmethylene-thiazoline, but it is perfectly possible between two thiolcarboxylic esters. Indeed, on heating a mixture of IIIb and Xc we obtained, by thin layer chromatography on alumina, only two spots, one of them corresponding to the unchanged Xc and the other to the 2-acylmethylene derivative IXb which resulted from IIIb. On the other hand, a mixture of IVc and Va, heated very shortly at their rearrangement temperature, besides the two spots corresponding to the unreacted thiolesters gave rise to a third spot corresponding to the thiolester Vc. This fact indicates the possibility of the formation of the 2-acylmethylene derivatives IXc and Xb from the mixture IIIb IVc, through an initial acyl interchange between the two starting products, followed by the *intramolecular* rearrangement of the transacylated thiolesters. However, this fact does not exclude the possibility of a parallel intermolecular rearrangement, as it was suggested previously. [3] Consequently, the experimental data obtained above cannot give a conclusive answer to the question whether the thermal reaction of the studied thiolesters is an *inter* or an *intramolecular* process ; a kinetic investigation will throw more light on this problem.

Finally, it is important to show, that attempts to convert saturated mercapto derivatives, such as 2-methyl-acetylamino-S-(4-nitrobenzoyl)-ethylmercaptan (VIc) and its 3,5-dinitrobenzoylated analogon into the corresponding thiazolidine compounds, were unsuccessful. These two mercapto derivatives remained unchanged on heating up to 250°, i.e. up to their decomposition temperature.

We may, therefore, conclude that the thermal rearrangement requires the existence of a $\pi$ bond between the $C_\alpha$ and $C_\beta$ atoms.

The infrared [5] spectral study of the described thiolcarboxylic esters, as well as that of the 2-acylmethylene-thiazolines, led to similar conclusions as we obtained previously. [3] In the spectra of Ib, IIb—c, IIIb—c, IVa—b and VIc we found two strong bonds in the carbonyl stretching region : 1685—1665 $cm^{-1}$ ($C = O$ in $O{=}C{-}S$) and 1665 — 1640 $cm^{-1}$ ($C = O$ in $O = C{-}N$). In the esters Ia—c, IIa, IIIa, IVc, Va—c the carbonyl bands appeared overlaped forming a single broad band. In the spectra of the 2-acylmethylene-thiazolines we noticed the disappearance of the two carbonyl bands ; the highest frequency peak is at 1600 — 1630 $cm^{-1}$ which is consistent with an enolbetainic structure.

---

[5] The infrared spectra were performed by Mrs. E. Hamburg with an UR-10 Zeiss spectrometer.

*Table 2*

**Absorption maxima between 1 700 and 1 500 cm$^{-1}$ in the spectra of acylmercaptans and 2-acylmethylene-thiazolines (in KBr disks.)**

| 2-Methylacetamino-S-acyl-mercaptans | | 2-Acylmethylene-thiazolines | |
|---|---|---|---|
| Ia | 1 685 (vs) ; 1 585 (w) ; 1 568 (w) ; 1 505(w) | VIIa | 1 600 (m) ; 1 570 (s) ; 1 505 (vs) [1515] |
| Ib | 1 685 (vs) ; 1 660 (vs) ; 1 585 (m) ; 1 570 (w) | VIIb | 1 585 (m) ; 1 560 (s) ; 1 505 (vs) [1 515] |
| Ic | 1 685 (vs) ; 1 610 (w) ; /1 590/ ; 1 585 (vw) ; 1 530 (vs) ; 1 505 (vw) | VIIc | 1 570 (s) ; 1 530 (vs) ; 1 505 (vs) |
| IIa | 1 665 (vs) ; 1 620 (m) ; 1 590 (m) ; 1 565 (vw) ; 1 505 (m) | VIIIa | 1 620 (vw) ; 1 590 (m) ; 1 565 (s) ; 1 520 (m) ; 1 500 (vs) |
| IIb | 1 685 (s) ; 1 665 (vs) ; 1 625 (w) ; 1 590 (m) ; 1 570 (w) ; 1 505 (m) | VIIIb | 1 590 (s) ; 1 560 (s) ; 1 520(m) ; 1 505 (vs) |
| IIc | 1 685 (s) ; 1 665 (vs) ; 1 625 (m) ; 1 610 (m) ; 1 590 (m) ; 1 535 (vs) ; 1 505 (m) | VIIIc | 1 580 (s) ; 1 515 (vs) ; 1 500 (vs) |
| IIIa | 1 670 (vs) ; 1 630 (m) ; 1 585 (vw) | IXa | 1 630 (vw) ; 1 590 (vw) ; 1 560(s) ;1 505 (vs) |
| IIIb | 1 665 (vs) ; 1 640 (s) ; 1 585 (s) | IXb | 1 585 (m) ; 1 550 (s) ; 1 505 (vs) |
| IIIc | 1 670 (vs) ; 1 640 (s) ; 1 610 (m) ; 1 535 (vs) | IXc | 1 630 (w) ; 1 590 (w) ; 1 550 (s) ; 1 520 (vs) ; 1 505 (vs) |
| IVa | 1 675 (vs) ; 1 660 (vs) ; 1 590 (w) | Xa | 1 595 (w) ; 1 560 (m) ; 1 505 (vs) |
| IVb | 1 680 (vs) ; 1 660 (vs) ; 1610(w) ; 1 590 (m) | Xb | 1 590 (w) ; 1 560 (s) ; 1 505 (vs) |
| IVc | 1 680 (vs) ; 1 605 (m) ; 1 585 (w) ; 1 530 (vs) | Xc | 1 598 (vw) ; 1 570 (s) ; 1 520 (vs) ; 1 500 (vs) |
| Va | 1 680 (vs) ; 1 600 (m) ; 1 530 (vs) | XIa | 1 600 (s) ; 1 575 (s) ; 1 520 (vs) ; 1 505 (s) |
| Vb | 1 680 (vs) ; 1 585 (m) ; 1 525 (vs) ; 1 600 | XIb | 1 595 (s) ; 1 550 (s) ; 1 525 (vs) ; 1 515 (vs) |
| Vc | 1 680 (vs) ; 1 600 (m) ; 1 530 (vs) | XIc | 1 595 (m) ; 1 570 (s) ; 1 515 (vs) ; 1 500 (s) |
| VIc | 1 670 (vs) ;1 650 (vs) ; 1 610 (m) ; 1 530 (s) | | |

vs = very strong ; s = strong ; m = medium ; w — weak ; vw — very weak ; [] = shoulder.

## EXPERIMENTAL

*N-Methylacetylamino-S-acylmercaptans* (*Ia—VIc*). The title compounds were prepared according to the general method described in l.c. [3] All, excepting IIIa, are colourless or yellow (those containing nitro group) crystalline products, which could be purified from aqueous ethanol or benzine. Compound IIIa is a viscous oil, which was purified by treating its ethanolic solution at the room temperature with active coal and evaporating then to dryness.

*N-Methyl-2-acylmethylene-thiazolines* (*VIIa — IXc*). The general method previously described [3] was used, and the temperature at which the effervescence began was noted. The obtained substances are yellow or red (those containing nitro group) crystals.

*Table 3*

**2-Methylacetylamino-S-acyl-mercaptans**

| Compound | Yield % | M.p. | Solvent | Brutto formula (Mol. weight) | Analysis | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | N | S |
| Ia | 72 | 160 | benzine | $C_{20}H_{16}NO_2S$ (334.4) | calc. | 4.19 | 9.59 |
| | | | | | found | 4.12 | 9.45 |
| Ib | quant. | 157.5—158 | benzine | $C_{20}H_{15}BrNO_2S$ (413.3) | calc. | 3.38 | 7.76 |
| | | | | | found | 3.36 | 7.63 |
| Ic | 85 | 137 | benzine | $C_{20}H_{15}N_2O_4S$ (379.4) | calc. | 7.38 | 8.45 |
| | | | | | found | 7.52 | 8.32 |
| IIa | 70 | 153 | aqueous ethanol | $C_{20}H_{16}NO_2S$ (334.4) | calc. | 4.19 | 9.59 |
| | | | | | found | 4.22 | 10.02 |
| IIb | quant. | 184 | aqueous ethanol | $C_{20}H_{15}BrNO_2S$ (413.3) | calc. | 3.38 | 7.76 |
| | | | | | found | 3.80 | 7.71 |
| IIc | 94 | 172—178 | aqueous ethanol | $C_{20}H_{15}N_2O_4S$ (379.4) | calc. | 7.38 | 8.45 |
| | | | | | found | 7.45 | 8.76 |
| IIIa | 70 | viscous oil | — | $C_{14}H_{17}NO_2S$ (262.3) | calc. | 5.44 | 12.46 |
| | | | | | found | 5.44 | 11.83 |
| IIIb | 60 | 106—106.5 | aqueous ethanol | $C_{14}H_{16}BrNO_2S$ (342.2) | calc. | 4.09 | 9.37 |
| | | | | | found | 4.04 | 9.81 |
| IIIc | 83 | 97 | benzine | $C_{14}H_{16}N_2O_4S$ (308.3) | calc. | 9.08 | 10.40 |
| | | | | | found | 8.70 | 10.51 |
| IVa | 40 | 159—159.5 | aqueous ethanol | $C_{24}H_{21}NO_2S$ (387.5) | calc. | 3.61 | 8.27 |
| | | | | | found | 3.66 | 7.93 |
| IVb | quant. | 144—144.5 | aqueous ethanol | $C_{24}H_{20}BrNO_2S$ (466.4) | calc. | 3.00 | 6.87 |
| | | | | | found | 2.63 | 6.70 |
| IVc | quant. | 132—134 | aqueous ethanol | $C_{24}H_{20}N_2O_4S$ (428.5) | calc. | 6.48 | 7.41 |
| | | | | | found | 6.56 | 7.18 |
| Va | 60 | 94—96 | aqueous ethanol | $C_{24}H_{19}N_3O_6S$ (477.5) | calc. | 8.80 | 6.72 |
| | | | | | found | 9.07 | 6.22 |
| Vb | 54 | 105—107 | $C_6H_6$+petroleum ether | $C_{24}H_{18}BrN_3O_6S$ (556.4) | calc. | 7.55 | 5.76 |
| | | | | | found | 7.75 | 6.37 |
| Vc | 40 | 104 | $C_6H_6$+petroleum ether | $C_{24}H_{18}N_4O_8S$ (522.5) | calc. | 10.72 | 6.14 |
| | | | | | found | 10.50 | 6.84 |
| VIc | | 90 | benzine | $C_{12}H_{14}N_2O_4S$ (282.3) | calc. | 9.92 | 11.36 |
| | | | | | found | 10.07 | 11.34 |

*Table 4*

**N-Methyl-2-acylmethylene-thiazolines**

| Compound | M. p. | Solvent | Brutto formula (Mol. weight) | N | |
|---|---|---|---|---|---|
| VIIa | 222 | EtOH | $C_{20}H_{14}NOS$<br>(316.4) | calc.<br>found | 4.42<br>4.48 |
| VIIb | 257.5—258 | EtOH | $C_{20}H_{13}BrNOS$<br>(395.3) | calc.<br>found | 3.54<br>3.72 |
| VIIc | 292—293 | AcOH | $C_{20}H_{13}N_2O_3S$<br>(361.4) | calc.<br>found | 7.73<br>8.08 |
| VIIIa | 258.5 | EtOH | $C_{20}H_{14}NOS$<br>(316.4) | calc.<br>found | 4.42<br>4.24 |
| VIIIb | 267 | AcOH | $C_{20}H_{13}BrNOS$<br>(395.3) | calc.<br>found | 3.54<br>3.38 |
| VIIIc | 313—315 | Py | $C_{20}H_{13}N_2O_3S$<br>(361.4) | calc.<br>found | 7.73<br>7.73 |
| IXa | 187—187.5 | EtOH | $C_{14}H_{15}NOS$<br>(245.3) | calc.<br>found | 5.70<br>5.69 |
| IXb | 193 | EtOH | $C_{14}H_{14}BrNOS$<br>(324.2) | calc.<br>found | 4.32<br>4.63 |
| IXc | 256 | EtOH | $C_{14}H_{14}N_2O_3S$<br>(290.3) | calc.<br>found | 9.65<br>9.61 |
| Xa | 197.5 | EtOH | $C_{24}H_{19}NOS$<br>(369.5) | calc.<br>found | 3.79<br>3.78 |
| Xb | 237—238 | EtOH | $C_{24}H_{18}BrNOS$<br>(448.4) | calc.<br>found | 3.12<br>3.38 |
| Xc | 283—285 | Py | $C_{24}H_{18}N_2O_3S$<br>(410.5) | calc.<br>found | 6.76<br>6.54 |
| XIa | 337.5—338 | Py | $C_{24}H_{17}N_3O_5S$<br>(459.4) | calc.<br>found | 9.15<br>9.24 |
| XIb | 331.5—332 | Py | $C_{24}H_{16}BrN_3O_5S$<br>(538.4) | calc.<br>found | 7.80<br>8.07 |
| XIc | 320 | Py<br>(AcOH) | $C_{24}H_{16}N_4O_7S$<br>(504.5) | calc.<br>found | 11.37<br>11.29 |

*Thin layer chromatographic determinations.* a) The following three mixtures : IVc + IIIb, Xc + IXb and IVc + Va respectively were heated in a capillary at 200–210°. Then the contents of the capillaries were dissolved in chloroform and chromatographied on alumina layer (activity degree 3), besides the test substances IXb, IXc, Xb and Xc; as eluant a mixture of chloroform/carbon tetrachloride/ether (10 : 10 : 1) was used.

b) A mixture of IVc and Va was heated very shortly in a capillary at 145°. Then the content was dissolved in chloroform and chromatographied on Silica-gel G, a mixture of carbon tetrachloride/chloroform (10 : 1) being used as eluant.

Revue Roumaine de Chimie, 9, 383—387 (1964)

# BEITRÄGE ZUR PHOTOMETRISCHEN BESTIMMUNG DES OSMIUMS (BESTIMMUNG MIT DEM THIOAMID DER α-ÄTHYLISONIKOTINSÄURE)

**ERVIN POPPER, ION GRECU, IULIA PITEA, LUCIA CHIOREAN und ILEANA GOCAN**

Lehrstuhl für Analytische Chemie, Pharmazeutische Fakultät, Cluj

*Eingegangen am 24. März 1964*

Es wird eine neue kolorimetrische Methode zur Osmiumbestimmung mit Hilfe des Thioamids der α-Äthylisonikotinsäure beschrieben, mit der Bestimmungen von 1,5—15 γ Os/ccm durchgeführt werden können. Die Bestimmungen werden in einem pH-Bereich von 5—7 ausgeführt. Es wird die Erkennungs- und Verdünnungsgrenze, sowie auch der Einfluß der Iridium- und Platinionen auf die Färbung bestimmt. Die vorgeschlagene Methode ist sehr empfindlich und leicht anzuwenden.

Schon im Jahre 1918 wies L. Tschugaeff [1] darauf hin, daß Thioharnstoff $CS(NH_2)_2$, abgekürzt Thio, mit einer Lösung, die Osmium als Tetroxyd oder Chlorosmiat enthält mit Bildung der roten Komplexverbindung $[Os\ (NH_2{-}CS{-}NH_2)_6]Cl_3 . H_2O$ reagiert. Diese Verbindung wurde von E. B. Sandell [2] zur kolorimetrischen Bestimmung des Osmiums verwendet. Das Vorhandensein des $[Os\ (Thio)_6]^{3\oplus}$-Ions in Lösungen ist viel bestritten worden, wurde aber von R. D. Sauerbrunn und E. B. Sandell [3] mit Hilfe von spektrophotometrischen und potentiometrischen Methoden bewiesen. Andererseits synthetisierten P. Spacu und Mitarbeiter [4] auf chemischem Wege die Komplexe $[Os(Thio)_6]\ [Cr(NH_3)_2(SCN)_4]$ und $[Os(Thio)_6][Cr(SCN)_6]_3$, welche von ihnen dosiert und auch beschrieben wurden. Letztere Verbindung ist von den Verfassern zur mikrogravimetrischen Bestimmung des Osmiums [4] verwendet worden.

B. Steiger,[5] J.H. Yoe und L. G. Overholser [6] welche die Reaktion zwischen Osmium und einer Reihe von Abkömmlingen des Thioharnstoffes vom qualitativen Standpunkte aus untersuchten, schreiben die Farberscheinung der $> C = S$ Gruppe zu. Die letzten beiden Autoren fanden jedoch keinen Zusammenhang zwischen Reaktivität und Struktur der entstandenen Verbindungen.

---

[1] L. Tchugaeff, *Compt. rend.*, **167**, 235 (1918).

[2] E. B. Sandell, *Ind. Eng. Chem. Analyt. Ed.*, **16**, 342 (1944).

[3] R. D. Sauerbrunn und E. B. Sandell, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 3554 (1953).

[4] P. Spacu und C. Gheorghiu, *Z. analyt. Chem.*, **174**, 340 (1960).

[5] D. Steiger, *Mikrochemie*, **16**, 193 (1934).

[6] J. H. Yoe und L. G. Overholser, *Ind. Eng. Chem. Analyt. Ed.*, **14**, 435 (1942).

F. Bardodej[7] und andere Verfasser betrachten trotzdem die Anordnung der Atome $>C = S$, als eine funktionelle analytische Gruppierung für Osmium (VIII).

Die Arbeiten von G. Baiulescu, C. Lazăr und C. Cristescu[8,9] welche das Studium der Reaktionen zwischen $OsO_4$ mit : 4-Acetylamino-benzaldehydthiosemicarbazon, 4-Nitrobenzaldehydthiosemicarbazon, dem α-Thiosemicarbazidisobutyramid, und mit α-Thiosemicarbazidisobutyrnitryl, verfolgen, bekräftigen die Hypothesen von Bardodej.

A. T. Pilipenko und P. Sereda[10] benutzen im Jahre 1961 zur photometrischen Bestimmung des Osmiums Selenharnstoff, F. Pino-Perez, F. Buriell Marti, J. M. Bacells[11] 1-Benzoyl-3-phenylselenharnstoff, hingegen B. Negoiu und M. L. Grubeanu[12] Methionin und Acetylmethionin.

Abgesehen von den Farbreaktionen des Osmiums mit Thioharnstoff, Selenharnstoff und ihren Abkömmlingen, davon viele zu quantitativen Bestimmungen des Osmiums verwendet werden, sind in letzter Zeit in der Fachliteratur empfindliche Reaktionen des Osmiums mit Verbindungen mit einer —$NH_2$-Gruppe beschrieben. So haben A. K. Majundar und J. G. Gupta[13] die Reaktionen des Osmiums mit Anthranilsäure, *m*-Aminobenzoesäure, *p*-Aminophenolsulfosäure, 8-Amino-1-naphthol-3, 6-disulfosäure, 2-Amino-1-phenolsulfosäure, untersucht.

Steele, Yoe und Edgar[14] verwenden die 1-Naphtylamin-4,6,8-trisulfosäure zur kolorimetrischen Bestimmung des Osmiums, hingegen D. Negoiu und M. I. Grubeanu[15] das Natriumsalz der *p*-Aminosalizylsäure.

Zur Osmiumbestimmung verwendet man auch 1,5-Diphenylcarbohydrazid,[16] organische Salze des Phosphoniums und Arsoniums,[17] Abkömmlinge des Antipyrins[18] heterocyklische Verbindungen mit SH-Gruppen,[12] Brenzcatechin,[19] Pyrocatechol,[19] usw.

---

[7] Z. Bardodej, *Chem. listy*, **48**, 1870 (1954).

[8] Gh. Baiulescu, C. Lazăr und C. Cristescu, *Z. analyt. Chem.*, **189**, 3, 294 (1962).

[9] Gh. Baiulescu, C. Lazăr und C. Cristescu, *Z. analyt. Chem.*, **185**, 3, 239 (1962).

[10] A. T. Pilipenko, P. Sereda, *Z. analyt. Chem.*, **187**, 4, 289 (1962).

[11] F. Pino-Perez, F. Burriel Marti und J. M. Bacells, *Chem. Abstr.*, **54**, 4, 3057 (1960).

[12] D. Negoiu und M. I. Grubeanu, *Anal. Univ. București*, **10**, 30, 229 (1961).

[13] A. K. Majundar, S. J. Sen Gupta, *Naturwiss.*, **46**, 374 (1959).

[14] E. L. Steele, Y. H. Yoe und Edgar, *Analyt. Chim. Acta*, **20**, 3 (1959).

[15] D. Negoiu und M. I. Grubeanu, *Anal. Univ. București*, **9**, 117 (1960).

[16] G. Goldstein, D. L. Menning, O. Menis und J. A. Dean, *Z. analyt. Chem.*, **185**, 3, 238 (1962).

[17] R. Neeb, *Z. analyt. Chem.*, **179**, 1, 21 (1961).

[18] A. I. Bušev und V. K. Akimov, *Vestnik Moskow. Univ.*, **1**, 43 (1963).

[19] F. Josim, R. J. Magel und C. L. Wilson, *Z. analyt. Chem.*, **195**, 4, 301 (1963); *Mikrochim. Acta*, **1—2**, 160 (1962).

Weil das Thiomid der α-Äthylisonikotinsäure $C_7H_8N.CS.NH_2$,[20] eine Verbindung mit tuberkulostatischer Wirkung, die in unserer Therapie unter dem Namen „Amidazin" oder „Nicozin" Anwendung findet, im Molekül sowohl die $> C = S$ als auch die $- NH_2$ Gruppe enthält, war es zu erwarten, daß auch im Falle des Osmiums Farbreaktionen auftreten würden.

Tatsächlich ergibt eine Lösung von Osmiumsäure in 0,2 molarer Natriumhydroxydlösung mit einer 0,5 %igen alkoholischen Lösung des Thioamids der α-Äthylisonikotinsäure eine braune sehr empfindliche, zeitlich beständige Färbung, welche in bestimmten Konzentrationen dem Lambert-Beerschen Gesetz unterliegt.

## ARBEITSVERFAHREN UND EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE

Man verwendet: 1) eine Vergleichslösung von $OsO_4$ (1 g $OsO_4$ wird in 100 ccm Natriumhydroxyd 0,2 *m* gelöst), deren Osmiumgehalt 0,00746 g Os/ccm entspricht (Lösung A).

2) Lösung B (Lösung A auf 1 : 10 verdünnt) deren Osmiumgehalt 0,000746 g Os/ccm entspricht. Mit dieser Lösung sind die Bestimmungen durchgeführt worden.

3) 0,5%ige Lösung des Thioamids der α-Äthylisonikotinsäure in Äthylalkohol.

Die Änderung der Extinktion in Abhängigkeit vom Filter ist in Bild 1 wiedergegeben. Es geht daraus hervor, daß die Extinktion ihren Höchstwert beim $S_{47}$-Filter (blau) erreicht.

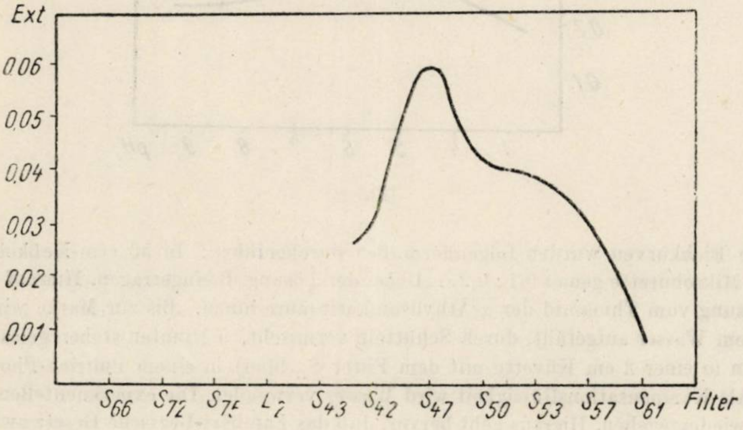


Bild 1

Die Veränderung der Extinktion in Abhängigkeit von der Zeit ist in Tabelle 1 wiedergegeben.

Die Färbungsintensität der Osmiumlösung mit dem Thioamid der Äthylisonikotinsäure erreicht ihren Höchstwert bei einem pH-Wert von 5—7. In Bild 2 sind die Ergebnisse in Abhängigkeit vom pH-Wert wiedergegeben.

---

[20] I. Grecu, E. Curea und St. Erdösy, *Farmacia*, unter Druck (1963).

Hieraus geht hervor, daß der Höchstwert der Extinktion im pH-Bereich von 5—7 liegt. In saurem Medium nimmt die Färbungsintensität rasch ab.

*Tabelle 1*

| Lösung B ml | Extinktion | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 5 min | 10 min | 30 min | 24 h |
| 0,1 | 0,06 | 0,06 | 0,06 | 0,06 |
| 0,2 | 0,12 | 0,12 | 0,12 | 0,12 |
| 0,3 | 0,19 | 0,19 | 0,19 | 0,19 |
| 0,4 | 0,23 | 0,23 | 0,23 | 0,23 |
| 0,5 | 0,28 | 0,28 | 0,28 | 0,28 |
| 0,6 | 0,33 | 0,33 | 0,33 | 0,33 |
| 0,7 | 0,38 | 0,38 | 0,38 | 0,38 |
| 0,8 | 0,43 | 0,43 | 0,43 | 0,43 |
| 0,9 | 0,48 | 0,48 | 0,48 | 0,48 |
| 1 | 0,52 | 0,52 | 0,52 | 0,52 |

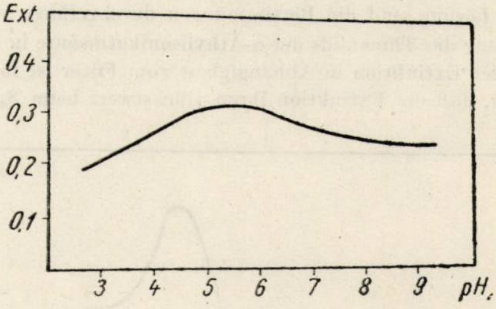


Bild 2

Die Eichkurven wurden folgendermaßen durchgeführt: In 50 ccm-Meßkolben werden mit einer Mikroburette genau 0,1 ; 0,2...1 ccm der Lösung B eingetragen. Hierauf fügt man je 2 ccm Lösung vom Thioamid der $\alpha$-Äthylisonikotinsäure hinzu. Bis zur Marke wird dann mit destilliertem Wasser aufgefüllt, durch Schütteln vermischt, 5 Minuten stehen gelassen und die Extinktion in einer 2 cm Küvette mit dem Filter $S_{47}$(blau) in einem Pulfrich-Photometer abgelesen. Als Kompensationsflüssigkeit wird Wasser verwendet. Die experimentellen Daten sind in Bild 3 wiedergegeben. Hieraus geht hervor, daß das Lambert-Beersche Gesetz zwischen 1,5—15 $\gamma$ Os/ccm befolgt ist.

## REAKTIONSEMPFINDLICHKEIT UND VERDÜNNUNGSGRENZE

Die Reaktionsempfindlichkeit sowie die Verdünnungsgrenze wurden durch Tüpfelreaktion auf Porzellanplatten untersucht. Hierbei wurden folgende Ergebnisse erhalten : Die Erkennungsgrenze P = 0,96 $\gamma$ Os, die Verdünnungsgrenze 1 : 33000.

## REAKTIONSSPEZIFIZITÄT

Da Iridium und Platin keine Farbreaktionen mit dem Thioamid der α-Äthylisonikotinsäure geben, können wir behaupten, daß die Farbreaktion zwischen Osmium und dem Thioamid der α-Äthylisonikotinsäure eine Spezifizität aufweist.

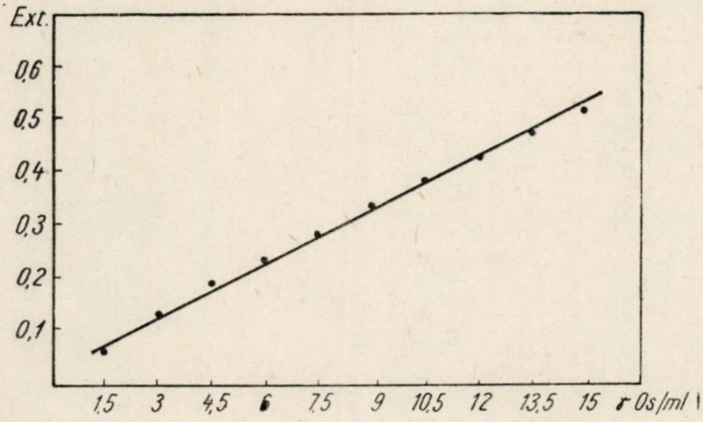


Bild 3

## SCHLUSSFOLGERUNG

Es wird eine neue Methode zur kolorimetrischen Bestimmung des $OsO_4$ mit dem Thioamid der α-Äthylisonikotinsäure vorgeschlagen. Die Methode erlaubt Bestimmungen kleiner Mengen von Osmium, 1,5—15 γ Os/ccm, in einem pH-Bereich von 5—7. Die Färbung dauert 5 Minuten bis 24 Stunden an, wonach sie verschwindet.

Revue Roumaine de Chimie, **9**, 389—394 (1964)

# MODIFICATION DES CARACTÈRES CHIMIQUES DES PLANTES AGRICOLES PAR HYBRIDATION. CAS DU MAÏS

MIRCEA IONESCU, TEOFIL CRĂCIUN et ANGELA CIOFU

Institut Agronomique de Bucarest

*Reçu le 11 mars 1964*

**L'hybridation simple et même double mène à une diminution du contenu, par conséquent du caractère protéique et amidonneux des récoltes de maïs. L'augmentation du rendement des récoltes à l'hectare est en échange si considérable, par suite de l'hybridation, qu'elle couvre abondamment et rend pratiquement insensible le déficit en protéines et en amidon du grain.**

**Parallèlement à l'augmentation du rendement a lieu, à la suite de l'hybridation, une absorption proportionnelle du phosphore et du calcium du sol, raison pour laquelle l'hybridation ne peut mener à des récoltes accrues si le sol ne contient pas, en quantité suffisante, ces éléments fertilisants.**

Dans un travail antérieur, [1] nous avons montré que les effets produits par le phénomène d'hétérosis, à savoir la croissance luxuriante, — l'hétéropisme reproductionnel et adaptatif —, pour trois variétés de maïs sont dus au changement du métabolisme des lignées, ce changement ayant lieu à la suite de l'hybridation par la croissance du rythme d'assimilation-désassimilation, par une intensité du niveau énergétique des plantes hybrides et par un déplacement du métabolisme en faveur des hydrates de carbone.

Dans le présent travail, nous montrons comment se réflète, au point de vue agricole, ce changement du métabolisme, à savoir quels sont le rendement et la qualité des récoltes (des grains) obtenues de ces trois variétés de maïs, notamment dans le cas des lignées parentales, ainsi que dans celui des hybrides simples et doubles obtenus à partir de ces lignées.

Les variétés de maïs étudiées on été les suivantes : VIR 42, Wisconsin 525 A et Warwick 401. Les déterminations effectuées sur ces trois variétés se réfèrent au contenu en protéine, amidon, graisses, substances minérales, ainsi qu'à la production de grains (par hectare) et au poids de 1000 grains.

---

[1] **T. Crăciun, M. Ionescu, A. Ciofu, M. Ivănescu, M. Ferando, M. Visarion, I. Bîrnaure, « Dinamica modificărilor unor substanțe în ontogenia hibrizilor simpli și dubli de porumb ($F_1$)», Lucrările științifice ale Institutului Agronomic « N. Bălcescu », Bucarest, 1963.**

Les résultats de nos recherches expérimentales sont inscrites dans les tableaux 1, 1 A, 2 et 3.

En examinant les données du tableau 1, où est consignée la composition chimique des grains obtenus dans les lignées parentales et dans les hybrides des trois variétés de maïs susmentionnées, on peut dégager les conclusions suivantes :

1. Par rapport aux lignées parentales, le contenu en protéine et amidon est moindre chez les hybrides simples et même chez les hybrides doubles correspondants.

2. Dans le cas des graisses, l'hybridation simple et même double ne détermine plus d'une manière nécessaire une diminution de la qualité des récoltes.

3. L'hybridation simple et double déterminent aussi, en général, une diminution du contenu en substances minérales, mais cette diminution est extrêmement réduite.

En examinant les données du tableau 1 A, où sont inscrites les différences de la teneur en protéine, amidon, graisses et substances minérales des grains, entre la moyenne des lignées et l'hybride simple correspondant et entre la moyenne des hybrides simples et l'hybride double, — nous pouvons constater comment se modifient, par suite de l'hybridation simple et double, les caractères chimiques et, par conséquent, la qualité des grains provenus des différentes lignées. Cette modification est la suivante :

1. La qualité protéique des hybrides simples diminue par rapport à celle des lignées et la qualité des hybrides doubles augmente par rapport à celle des hybrides simples. L'hybridation double mène donc à des variétés plus protéiques que l'hybridation simple, et cette dernière conduit à des variétés moins protéiques.

Les caractères protéiques des hybrides doubles sont donc plus prononcés que ceux des hybrides simples, mais ils ne sont pas plus prononcés que ceux des lignées.

L'hybridation simple diminue donc le caractère protéique et l'hybridation double diminue, elle aussi, ce caractère, mais en moindre mesure.

2. La qualité — concernant l'amidon — des hybrides simples et doubles subit, généralement, les mêmes modifications que la qualité protéique.

Suivant leur qualité — concernant la protéine et l'amidon — les hybrides doubles sont donc des intermédiaires entre les lignées (qui sont les plus valeureuses) et les hybrides simples.

Il y a de faibles différences entre les hybrides simples et les lignées dont ils sont issus, ainsi qu'entre les hybrides simples et les hybrides doubles, en ce qui concerne la teneur en graisses et en substances minérales, de sorte que l'hybridation simple et double ne produit pas, du point de vue pratique, une diminution de la qualité grasse ou minérale des récoltes.

Les différences qualitatives entre les récoltes des lignées et celles des hybrides simples et doubles sont donc déterminées, au point de vue pratique, seulement par les caractères protéiques et amidonneux.

*Tableau 1*

**La composition chimique des grains, obtenus de lignées parentales, d'hybrides simples et doubles provenant de 3 variétés de maïs cultivées en 1962 dans les mêmes conditions du milieu**

| Variété du maïs | Le contenu (pour 100 g substance sèche) en : | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | protéine | | | amidon | | | graisses | | | la somme amidon + protéine + graisses | | | subst. minér. | | |
| | L | HS | HD | L | HS | HD | L | HS | HD | L | HS | HD | L | HS | HD |
| VIR 42 | 11,77 | 10,31 | 11,14 | 69,90 | 64,30 | 68,89 | 4,63 | 4,45 | 4,37 | 84,3 | 79,1 | 84,4 | 1,47 | 1,49 | 1,47 |
| | 12,27 | | | 70,42 | | | 4,84 | | | 87,5 | | | 1,47 | | |
| | 11,94 | 11,16 | | 71,42 | 70,85 | | 4,08 | 3,93 | | 87,44 | 85,9 | | 1,42 | 1,41 | |
| | 13,69 | | | 67,33 | | | 4,48 | | | 85,5 | | | 1,55 | | |
| WISCONSIN 525 A | 14,51 | 11,56 | 11,95 | 64,99 | 61,22 | 66,56 | 4,56 | 4,81 | 4,72 | 84,06 | 77,6 | 83,24 | 1,82 | 1,65 | 1,57 |
| | 12,63 | | | 69,08 | | | 4,41 | | | 86,12 | | | 1,69 | | |
| | 13,12 | 11,42 | | 63,24 | 64,44 | | 4,69 | 4,97 | | 81,05 | 80,83 | | 1,55 | 1,34 | |
| | 13,53 | | | 67,89 | | | 4,70 | | | 86,12 | | | 1,43 | | |
| WARWICK 401 | 13,91 | 11,72 | 12,07 | 65,40 | 68,41 | 68,10 | 4,75 | 4,73 | 4,76 | 84,06 | 84,86 | 84,93 | 1,51 | 1,46 | 1,41 |
| | 14,27 | | | 65,08 | | | 4,48 | | | 83,83 | | | 1,50 | | |
| | 13,19 | 11,74 | | 67,59 | 64,16 | | 5,02 | 5,18 | | 85,84 | 81,06 | | 1,55 | 1,49 | |
| | 13,22 | | | 66,41 | | | 4,51 | | | 84,10 | | | 1,40 | | |

*Tableau 1A*

**La différence de contenu des grains, en protéine, amidon, etc., entre la moyenne des lignées et l'hybride simple et entre la moyenne des hybrides simples et l'hybride double**

| Variété du maïs | Protéine | | Amidon | | Graisses | | La somme protéine + amidon + graisses | | Subst. minérales | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| VIR 42 | —1,69%<br>—1,65% | +0,41% | —4,86%<br>+0,48% | +1,32% | —0,28%<br>—0,3% | +0,18% | —8,80%<br>—0,57% | +1,80% | 0,02%<br>—0,07% | +0,02% |
| WISCONSIN 525 A | —2,01%<br>—1,80% | +0,46% | —5,81%<br>—1,12% | +3,73% | 0,32%<br>+0,27% | +0,17% | —7,49%<br>—2,75% | +4,02% | —0,10%<br>—0,15% | +0,08% |
| WARWICK 401 | —2,37%<br>—1,46% | +0,34% | +3,17%<br>—2,84% | —1,82% | +0,12%<br>+0,42% | —0,19% | +0,92%<br>—3,89% | +1,96% | —0,04%<br>+0,02% | —0,06% |

*Tableau 2*

**La quantité de grains, de protéine, d'amidon, de graisses et de substances minérales obtenue à l'hectare des lignées parentales, des hybrides simples et doubles, des 3 variétés de maïs cultivées en 1962, dans les mêmes conditions du milieu**

| Variété du maïs | La quantité obtenue (en kilogrammes) à l'hectare, en : | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | grains | | | protéines | | | amidon | | | graisses | | | subst. minérales | | |
| | L | HS | HD | L | HS | HD | L | HS | HD | L | HS | HD | L | HS | HD |
| VIR 42 | 1548 | 3578,5 | 5099 | 182,2 | 369 | 568 | 1051 | 2301 | 3513 | 71,7 | 159,2 | 222,8 | 27,75 | 54,32 | 74,95 |
| | 1892 | | | 231,6 | | | 1332 | | | 91,6 | | | 27,81 | | |
| | 1979 | 4042 | | 236,6 | 451,1 | | 1413 | 2867 | | 80,7 | 157,8 | | 28,10 | 56,99 | |
| | 1376 | | | 188,4 | | | 926 | | | 61,6 | | | 21,33 | | |
| WISCONSIN 525 A | 1642 | 3939 | 3949 | 238,3 | 455,3 | 485,1 | 1067 | 2411 | 2626 | 74,9 | 189,4 | 186,2 | 29,89 | 64,99 | 61,94 |
| | 2605 | | | 329,1 | | | 1800 | | | 114,9 | | | 44,04 | | |
| | 1840 | 4454 | | 241,4 | 508,6 | | 1164 | 2871 | | 86,3 | 221,4 | | 28,53 | 59,69 | |
| | 1625 | | | 120,0 | | | 1105 | | | 76,4 | | | 23,24 | | |
| WARWICK 401 | 1832 | 4386 | 4472 | 254,8 | 514,0 | 500,0 | 1198 | 3000 | 3045 | 87,0 | 209,0 | 212,9 | 27,66 | 64,03 | 63,05 |
| | 2468 | | | 352,2 | | | 1666 | | | 100,5 | | | 37,02 | | |
| | 2459 | 4219 | | 324,7 | 485,5 | | 1662 | 2707 | | 123,4 | 218,5 | | 38,12 | 62,86 | |
| | 2210 | | | 292,2 | | | 1468 | | | 99,7 | | | 30,94 | | |

En examinant les données du tableau 2, — où nous avons inscrit, (en kg), la quantité de grains, de protéine, d'amidon, de graisses et de substances minérales, obtenue à l'hectare à partir de lignées et d'hybrides simples et doubles de variétés ci-dessus mentionnées, on peut formuler les conclusions suivantes :

1. Le rendement en grains, tout comme la teneur en protéines, amidon, graisses et substances minérales, augmentent considérablement par suite de l'hybridation simple, dans tous les cas étudiés ; cette augmentation devient encore plus forte à la suite de l'hybridation double (dans le cas des variétés VIR 42 et Warwick 401).

2. Malgré les modifications subies par le grain de maïs, à la suite de l'hybridation, — ayant comme conséquence une diminution de la qualité protéique et amidonneuse des récoltés, — l'augmentation du rendement à l'hectare est si considérable, qu'elle couvre abondamment la perte subie, de sorte que le déficit protéique du grain est pratiquement insignifiant.

3. A la suite de l'hybridation simple et double, la récolte contient — par conséquent elle extrait du sol — une grande quantité de substances minérales (environ 2—3 fois plus forte que les lignées), ce qui démontre que, simultanément à l'augmentation du rendement a lieu une absorption proportionnelle du phosphore et du calcium du sol. Ces faits nous prouvent donc que l'augmentation du rendement, par suite de l'hybridation, s'accompagne d'une consommation correspondante du phosphore et du calcium. Si le sol ne contient plus ces éléments, nous devons les lui fournir sous forme d'engrais ; sans quoi, l'hybridation ne peut mener à des récoltes accrues correspondantes.

*Tableau 3*

**Le poids de 1000 grains obtenus des lignées parentales, des hybrides simples et doubles**

| Variété du maïs | Le poids de 1000 grains (en grammes) | | |
|---|---|---|---|
| | Lignées | HS | HD |
| VIR 42 | 242,3 | 240,5 | 256,5 |
| | 210,0 | | |
| | 181,7 | 244,4 | |
| | 186,6 | | |
| WISCONSIN 525 A | 174,3 | 194,6 | 200,7 |
| | 151,0 | | |
| | 187,0 | 245,3 | |
| | 167,3 | | |
| WARWICK 401 | 176,7 | 218,5 | 221,7 |
| | 164,7 | | |
| | 150,1 | 225,4 | |
| | 172,0 | | |

En examinant les données du tableau 3, — où nous avons inscrit le poids de 1000 grains, obtenus des lignées parentales et des hybrides de trois variétés de maïs, il résulte que par l'hybridation simple et double le poids de 1000 grains augmente ; ceci conduit, nécessairement, à la conclusion que, à la suite de l'hybridation, nous assistons à l'augmentation du volume du grain et non pas de sa qualité, parce que la proportion des principes alimentaires utiles (protéines + graisses + amidon) diminue, comme il résulte des données inscrites dans le tableau 1.

PRINTED IN RUMANIA

# NOTE POUR LES AUTEURS

La *Revue Roumaine de Chimie* publie des articles de chimie en anglais, français, russe, allemand ou espagnol. Les auteurs sont priés d'envoyer des articles, notes, communications et comptes rendus inédits.

Les manuscrits seront dactylographiés à deux intervalles. Les tableaux seront dactylographiés sur feuilles séparées de même que la légende des figures. Les diagrammes seront tracés à l'encre de Chine sur papier calque. Les tableaux et les figures seront numérotés par des chiffres arabes, en nombre strictement nécessaire. Prière de ne pas inscrire les mêmes données dans les tableaux et figures. Les formules chimiques seront incluses dans le texte ; en outre, elles seront transcrites sur des feuilles séparées. L'ordre des références bibliographiques sera celui de leur mention dans le texte ; le nom de l'auteur sera précédé de l'initiale du prénom ; les publications périodiques seront présentées suivant les prescriptions internationales. Les références seront ajoutées à la fin de l'article ; elles paraîtront comme des notes, au bas de la page. Le texte sera précédé d'un résumé, comprenant 15 lignes au maximum.

L'entière responsabilité du contenu des articles appartient aux auteurs. On publie des articles dus aux collaborateurs roumains ou étrangers. Les auteurs recevront 50 tirés à part.

## TRAVAUX PARUS AUX ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

IONEL HAIDUC, **Introducere în chimia ciclurilor anorganice** (Introduction à la chimie des cycles inorganiques), 339 p., 16 lei.

SILVIA IONESCU, **Reacții chimice induse de radiațiile ionizante** (Réactions chimiques produites par les radiations ionisantes), 271 p., 15 lei.

TIBERIU NĂȘCUȚIU, **Cromatografia pe hîrtie a substanțelor anorganice** (Chromatographie sur papier des substances inorganiques), 320 p. + 3 pl., 13,90 lei.

C. D. NENIȚESCU, I. P. CANTUNIARI et I. G. DINULESCU, **Nomenclatura chimiei organice** (Nomenclature de la chimie organique), 96 p., 19,20 lei.

G. A. RĂDULESCU, **Proprietățile țițeiurilor romînești** (Propriétés des pétroles bruts roumains), 357 p. + 9 pl., 19,20 lei.

J. REICHEL, **Tehnologia coloranților antrachinonici** (Technologie des colorants anthraquinoniques), 440 p. + 3 pl., 21,50 lei.

* * * **Symposion über aktuelle Fragen der Chemie und Technologie des Zellstoffes (Jassy, 24. — 27. September 1961)**, 627 p. + 4 pl., 39 lei.

ILIE VASILESCU, **Enzimele** (Les enzymes), 429 p., 22,80 lei.

I. P. I. — c. 2019

**Lei 12.—**

F 1103

# REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

TOME 9

N^os 6—7

Juin—Juillet 1964

EDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

Rev. Roumaine Chim.

9, 395—462 (1964), Bucarest

## COMITÉ DE RÉDACTION

*Rédacteur en chef:*

C. D. NENIŢESCU, membre de l'Académie de la République Populaire Roumaine.

*Rédacteurs en chef adjoints:*

A. T. BALABAN et V. E. SAHINI, membres correspondants de l'Académie de la République Populaire Roumaine.

*Collège de rédaction:*

CR. SIMIONESCU, membre de l'Académie de la République Populaire Roumaine; EM. BRATU, M. IONESCU, CONST. GH. MACAROVICI, membres correspondants de l'Académie de la République Populaire Roumaine, et Pr G. OSTROGOVICH.

La « Revue Roumaine de Chimie » paraît 12 fois par an.

Toute commande de l'étranger (fascicules ou abonnements) sera adressée à CARTIMEX, Boîte postale 134—135, Bucarest, Roumanie, ou à ses représentants à l'étranger.

Le prix d'un abonnement est de 120 lei.

Les manuscrits, les livres et les revues proposés en échange, ainsi que toute correspondance seront envoyés à la rédaction: 28, str. Dumbrava Roşie, Bucarest 9, Roumanie.

# REVUE ROUMAINE
# DE
# CHIMIE

Tome 9, N$^{os}$ 6—7 Juin—Juillet 1964

Page

CONST. GH. MACAROVICI et G. SCHMIDT, Sur les combinaisons complexes avec dérivés diphényliques. XIII. Combinaisons complexes des sels métalliques à *o*, *o'*- et *m*, *m'*-diaminodiphényle . . . . . . . . . . . . . . 397

P. SPACU, SILVIA PLOŞTINARU und ELENA ANTONESCU, Über einige Europium- und Holmiumverbindungen . . . . . . . . . . . . . . . 405

CONST. GH. MACAROVICI et L. CZEGLÉDI, Sur l'obtention des combinaisons du thorium avec les acides D-gluconique et D-saccharique . . . . 411

CORNEL BODEA and IOAN SILBERG, Phenothiazones. X. Derivatives of 1,2-dihydro-3H-phenothiazine : undecachloro-1,2-dihydro-3H-phenothiazine 425

LUCREŢIA ALMASI und ANDREI HANTZ, Über heteroorganische Verbindungen. XXI. Neue Vertreter der O,O-Dialkylestere der Arylsulfonamidthiophosphorsäuren und Struktur ihrer Alkylierungsprodukte . . . . . 433

FRANCISC ALBERT, EVA BUTUCEANU, MARGARETA CUPFER und MARIA STOIA, Bestimmung des α-Naphthylamins in Gegenwart von β-Naphthylamin . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 441

I. IOSIF und I. A. SCHNEIDER, Über die gaschromatographische Trennung der Methanoxydationsprodukte . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 445

MARIA FITI, La radiolyse de l'acétylène en solution. I. L'action des radiations γ sur la solution aqueuse d'acétylène ; l'influence de la dose d'irradiation et du $p_H$ . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 451

*Rev. Roumaine Chim.*

9, 395–462 (1964), Bucarest

Revue Roumaine de Chimie, 9, 397—404 (1964)

# SUR LES COMBINAISONS COMPLEXES AVEC DÉRIVÉS DIPHÉNYLIQUES

## XIII. COMBINAISONS COMPLEXES DES SELS MÉTALLIQUES À *o, o'*- et *m, m'*-DIAMINODIPHÉNYLE

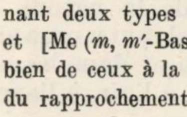
CONST. GH. MACAROVICI et G. SCHMIDT

Chaire de Chimie Générale, Université de Cluj,

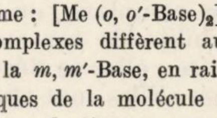
*Reçu le 23 avril 1964*

**On a synthétisé une série de complexes avec les isomères de la benzidine, notamment les *o, o'*-diaminodiphényle et *m, m'*-diaminodiphényle (abrégés par : *o, o'*-Base et *m, m'*-Base), en obtenant deux types de substances de la forme : [Me (*o, o'*-Base)$_2$]Cl$_2$ et [Me (*m, m'*-Base) Cl$_2$]. Les premiers complexes diffèrent aussi bien de ceux à la benzidine que de ceux à la *m, m'*-Base, en raison du rapprochement des deux groupes aminiques de la molécule qui occupent deux points coordonnateurs autour de l'atome central. Les complexes avec la *m, m'*-Base se rapprochent de ceux à la benzidine. Les différences se manifestent aussi dans les constantes d'instabilité, que nous avons déterminées.[4] En étudiant le spectre IR,[5] on discute la structure la plus probable de ces combinaisons. Il résulte, de la confrontation des spectres, que la plupart des combinaisons synthétisées sont soit dimères, soit polymères de coordination, ayant une forme linéaire ou annulaire et un faible degré de polymérisation.**

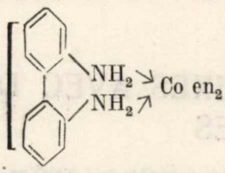
Dans le domaine des combinaisons complexes aux dérivés diaminodiphényliques, on a étudié jusqu'à présent beaucoup de combinaisons complexes avec la benzidine. Parmi les isomères de la benzidine :

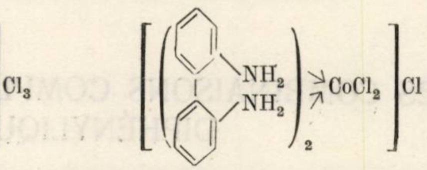

*o, o'* – diaminodiphényle

et


*m, m'* – diaminodiphényle

on ne connaît que quelques combinaisons du cobalt avec l'*o*, *o'*-diaminodiphényle,[1] pour lesquelles on donne les formules :





basées sur les données analytiques et la couleur des complexes respectifs.

Dans ces combinaisons, l'*o*, *o'*-diaminodiphényle occupe deux points coordinatifs, et forme avec l'ion central un cycle de sept atomes.

Vu que la position des groupes aminiques détermine l'apparition d'un angle fixe entre les plans des deux anneaux de benzène, et que celui-ci détermine à son tour une certaine structure spatiale, nous avons considéré qu'une étude sur la capacité de ces amines de s'engager dans les complexes présenterait un intérêt d'ordre théorique. Les résultats obtenus ont été comparés à ceux des complexes à la benzidine.

A partir des diamines citées on a préparé des combinaisons complexes correspondant aux chlorures de Cu (II), Zn, Cd, Hg (II), Mn (II), Co et Ni.

Les synthèses ont été exécutées en mélangeant les solutions alcooliques des composants. Dans la plupart des cas il en est résulté un précipité cristallin. La couleur des substances dépend avant tout de l'ion générateur de complexe, en même temps que de la nature du ligand.

La solubilité de ces substances dans les solvants organiques ordinaires est petite ; elles se décomposent dans l'eau et dans les acides inorganiques dilués. Elles sont stables à la lumière et à l'air, à l'exception des complexes au mercure.

Conformément aux conditions indiquées dans la partie expérimentale, on a obtenu les suivantes combinaisons nouvelles :

| | | |
|---|---|---|
| I. | $[Cu\ (o,\ o'\text{-Base})_2]\ Cl_2$ | microcristaux vert-olive |
| II. | $[Zn\ (o,\ o'\text{-Base})_2]\ Cl_2$ | microcristaux beiges |
| III. | $[Cd\ (o,\ o'\text{-Base})_2]\ Cl_2$ | microcristaux blancs |
| IV. | $[Mn\ (o,\ o'\text{-Base})_2]\ Cl_2$ | microcristaux jaune clair |
| V. | $[Co\ (o,\ o'\text{-Base})_2]\ Cl_2 \cdot 2H_2O$ | microcristaux roses |
| VI. | $[Ni\ (o,\ o'\text{-Base})_2]\ Cl_2 \cdot 2H_2O$ | poudre vert foncé |
| VII. | $[Cu\ (m,\ m'\text{-Base})\ Cl_2]$ | microcristaux bruns |
| VIII. | $[Zn\ (m,\ m'\text{-Base})\ Cl_2]$ | microcristaux beige clair |
| IX. | $[Cd\ (m,\ m'\text{-Base})\ Cl_2]$ | microcristaux blancs |
| X. | $[Hg\ (m,\ m'\text{-Base})\ Cl_2]$ | microcristaux jaune clair |
| XI. | $[Mn\ (m,\ m'\text{-Base})\ Cl_2]$ | microcristaux beiges |
| XII. | $[Co\ (m,\ m'\text{-Base})\ Cl_2]$ | microcristaux bleus |
| XIII. | $[2NiCl_2 \cdot 3\,(m,\ m'\text{-Base}) \cdot 6H_2O]$ | microcristaux verts |

$$(o,\ o'\text{-Base}) = 2{,}2'{-}H_2N{-}C_6H_4{-}C_6H_4{-}NH_2$$
$$(m,\ m'\text{-Base}) = 3{,}3'{-}H_2N{-}C_6H_4{-}C_6H_4{-}NH_2$$

---

[1] MIDDLETON —cité d'après : J. C. BAILAR, « Chemistry of the Coordination Compounds », Reinhold Publishing Corporation, New York, 1956, p. 256.

Il ressort de ce tableau que l'on obtient deux types de substances de la forme :

[Me $(\mathrm{Base})_2$] $\mathrm{Cl_2}$ pour *o, o'*-diaminodiphényle et

[Me $(\mathrm{Base})\mathrm{Cl_2}$] pour les combinaisons au *m, m'*-diaminodiphényle.

On obtient ces dernières de la même façon, ayant la même composition et le même aspect extérieur que les composés correspondants de la benzidine obtenus par G. Spacu.[2,3]

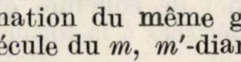
Les complexes obtenus par l' *o, o'*-diaminodiphényle sont nettement différents aussi bien de ceux obtenus par le *m, m'*-diaminodiphényle que de ceux à base de benzidine. Cette différence relève du rapprochement des deux groupes aminiques de la molécule d'*o, o*-diaminodiphényle, ce qui lui permet de s'attacher à un seul ion métallique et d'occuper deux points de coordination du même générateur de complexe.

Dans la molécule du *m, m'*-diaminodiphényle les groupements aminiques sont plus écartés, se rapprochant de la structure de la benzidine ; ce fait se manifeste aussi en ce qui concerne les propriétés de cette amine.

Si, par exemple, on compare les complexes du chlorure de cuivre avec la benzidine, respectivement avec le *m, m'*-diaminodiphényle, on constate que le rapport de combinaison est 1 Cu : 1 Base et qu'ils sont colorés en brun ou en brun rougeâtre, tandis que le complexe avec l'*o, o'*-diaminodiphényle a le rapport de combinaison 1 Cu : 2 Bases et la couleur vert-olive.

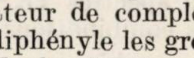
De même, les complexes du chlorure de cobalt à la benzidine, respectivement au *m, m'*-diaminodiphényle, ont la composition $\mathrm{CoCl_2}$-Base et les deux sont bleus, tandis que le complexe avec l'*o, o'*-diaminodiphényle a la composition $\mathrm{CoCl_2 \cdot 2\,Bases \cdot 2\,H_2O}$, donc 1 Co : 2 Bases, et il a la teinte rose. On peut constater une différence de composition aussi pour les complexes correspondants de Zn, Cd et Hg.

Exception font les complexes avec le chlorure de nickel et le chlorure de manganèse. Ainsi, G. Spacu[2] a obtenu les substances :



$$\left[\mathrm{Ni}\begin{matrix}\mathrm{Bzd}\\ \\ (\mathrm{H_2O})_4\end{matrix}\right]\mathrm{Cl_2}\cdot\mathrm{H_2O}$$

et



$$\left[\mathrm{Mn}\begin{matrix}(\mathrm{Bzd})_2\\ \\ (\mathrm{H_2O})_2\end{matrix}\right]\mathrm{Cl_2},$$

tandis que nous avons obtenu pour le nickel, à l'aide du *m, m'*-diaminodiphényle, une substance dont la composition est indiquée plus haut, sous XIII, et pour le manganèse la substance indiquée sous XI.

La différence entre les combinaisons complexes de la benzidine e du *m, m'*-diaminodiphényle, d'une part, et l'*o, o'*-diaminodiphényle, d'autre part, se manifeste aussi dans les constantes d'instabilité déterminées par nous[4] pour les complexes respectifs au chlorure de cuivre, de même que dans les spectres IR correspondants.[5]

---

[2] Gh. Spacu, *Bull. Soc. Sc. Cluj*, **2**, 187 (1924).

[3] Gh. Spacu, *Bull. Soc. Sc. Cluj*, **3**, 285 (1927).

[4] Const. Gh. Macarovici et G. Schmidt, *Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem.*, Ser. I, **2**, 139 (1962).

[5] Const. Gh. Macarovici, G. Schmidt et Erika Hamburg, *Rev. Roumaine Chim.*, **9**, 51 (1964).

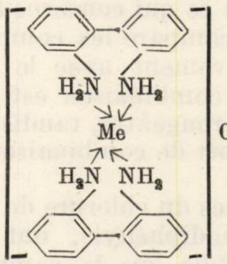
De cette manière, les constantes d'instabilité que nous avons déterminées par la méthode spectrophotométrique [4] sont les suivantes :

$$\begin{aligned}
&[\mathrm{Cu}\,(o,\,o'\text{-Base})_2]\,\mathrm{Cl}_2 &&= 4{,}66\,.\,10^{-7},\\
&[\mathrm{Cu}\,(m,\,m'\text{-Base})\,\mathrm{Cl}_2] &&= 1{,}02\,.\,10^{-2},\\
&[\mathrm{Cu}\,(\mathrm{Bzd})\,\mathrm{Cl}_2] &&= 4{,}73\,.\,10^{-4}.
\end{aligned}$$

La combinaison correspondante du chlorure de cuivre avec l'*o, o'*-diaminodiphényle au rapport de combinaison 1 Cu : 1 Base n'a même pas pu être synthétisée, d'où il résulte que la stabilité de ces combinaisons au rapport 1 Me : 1 Base diminue en même temps que les positions des deux fonctions aminiques dans la molécule de diphényle, dans le sens *p, p*-' → *m, m*'- → *o, o*'-dérivés.

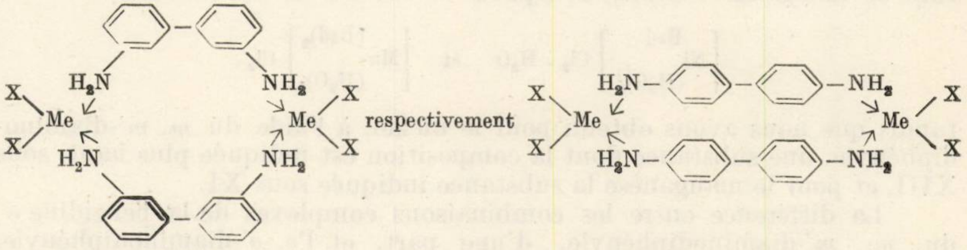
L'étude des spectres IR [5] permet de conclure que la structure la plus probable des combinaisons synthétisées a la forme suivante :

— pour les combinaisons avec l'*o, o*-diaminodiphényle :



la formule rationnelle étant : $[\mathrm{Me}\,(o,\,o'\text{-Base})_2]\,\mathrm{Cl}_2$. Par conséquent, chaque molécule de ligand, prise à part, forme par chélation un heptacycle ;

— pour les combinaisons avec le *m, m'*-diaminodiphényle, respectivement avec la benzidine, leur structure la plus probable est la suivante :



et leur formule rationnelle doit être écrite sous la forme dimère :

$$[\mathrm{MeCl}_2\cdot\mathrm{Diamine}]_2.$$

Donc la forme structurale réelle de ces deux dérivés diaminodiphényliques est la forme « élargie » et non la forme « *cis* » supposée par Kaufler [6].

---

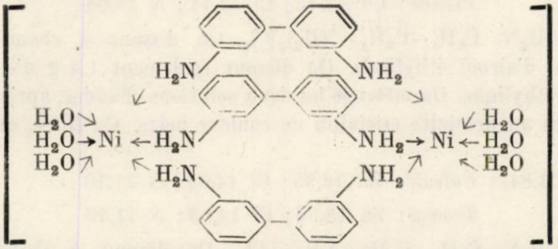
[6] F. Kaufler, *Liebigs Ann. Chem.*, **351**, 151 (1907) ; *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **40**, 3250 (1907).

Il ne faut pas exclure non plus la possibilité d'une polymérisation plus grande de coordination, de forme linéaire :

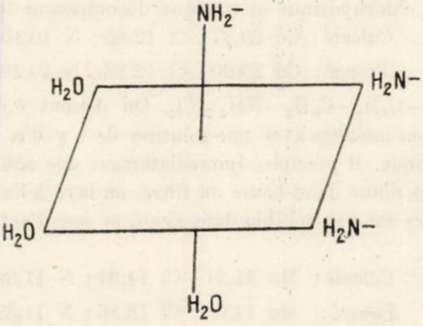
— Me — Diamine — Me — Diamine — Me — Diamine —

ou plutôt annulaire, de façon qu'il ne reste pas de fonctions aminiques libres et que le rapport de combinaison 1 : 1 soit conservé.

En considérant la forme élargie du squelette diphénylique et le rapport de combinaison 2 Ni : 3 Bases, on peut déduire, pour le complexe [2 $NiCl_2$ . 3 (*m, m'*-Base) . $6H_2O$], la forme structurale suivante, comme étant la plus probable :



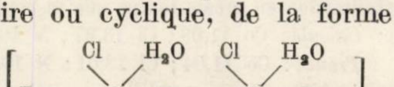
où chaque ion de Ni au chiffre de coordination 6 fixe d'une façon coordonnatrice dans les coins d'un octaèdre trois groupes aminiques, respectivement trois molécules d'eau, de la manière suivante :



Par conséquent, la formule rationnelle de ce complexe peut s'écrire comme suit :

$Cl_2\,[(H_2O)_3Ni\,(3{,}3'-H_2N-C_6H_4-C_6H_4-NH_2)_3Ni\,(H_2O)_3]\,Cl_2$

Dans ce cas non plus n'est pas exclue une polymérisation d'un plus haut degré, linéaire ou cyclique, de la forme suivante :



$$\left[\begin{array}{ccccc} & \mathrm{Cl}\quad \mathrm{H_2O} & & \mathrm{Cl}\quad \mathrm{H_2O} & \\ \mathrm{Base} - & \mathrm{Ni} & - \mathrm{Base} - & \mathrm{Ni} & - \mathrm{Base} \\ & \mathrm{H_2O}\quad \mathrm{Cl} & & \mathrm{H_2O}\quad \mathrm{Cl} & \end{array}\right]_n .\ 2n\mathrm{H_2O}$$

qui constitue un polymère de coordination, où *n* n'est pas trop grand. Bien entendu, pour l'élucidation complète de la structure de ce complexe sont requises une étude rœntgenographique ou d'autres méthodes physiques ou physico-chimiques.

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

1. $[Cu\,(2,2'-H_2N-C_6H_4-C_6H_4-NH_2)_2]\,Cl_2$. On dissout à froid 0,1 g de chlorure de cuivre dans 10 ml d'alcool éthylique 96%. On mélange cette solution avec une solution de 0,35 g d' *o*, *o'*-diaminodiphényle dans 10 ml d'alcool éthylique. Elle précipite immédiatement une substance cristalline de couleur vert olive, laquelle lavée à l'alcool et à l'éther et séchée au vide est stable à l'air et à la lumière.

$CuCl_2(C_{12}H_{12}N_2)_2$ (502,90) : *Calculé* : Cu 12,64 ; Cl 14,10 ; N 11,13

*Trouvé* : Cu 12,75 ; Cl 13,74 ; N 11,08

2. $[Zn\,(2,2'-H_2N-C_6H_4-C_6H_4-NH_2)_2]Cl_2$. On dissout à chaud 0,6 g de chlorure de zinc dans 10 ml d'alcool éthylique. On dissout également 1,4 g d'*o*, *o'*-diaminodiphényle dans 20 ml d'alcool éthylique. On mélange les deux solutions chaudes, après quoi on laisse refroidir, quand se sépare un précipité cristallin de couleur beige. On filtre, on lave à l'alcool puis à l'éther.

$ZnCl_2(C_{12}H_{12}N_2)_2$ (504,84) : *Calculé* : Zn 12,95 ; Cl 14,05 ; N 11,10

*Trouvé* : Zn 13,03 ; Cl 14,03 ; N 11,13

3. $[Cd\,(2,2'-H_2N-C_6H_4-C_6H_4-NH_2)_2]\,Cl_2$. On dissout à chaud 0,3 g de chlorure de cadmium dans 10 ml d'alcool éthylique et on les mélange avec une solution de 0,7 g d' *o*, *o'*-diaminodiphényle dissout dans 20 ml d'alcool éthylique. Il précipite tout de suite une substance cristalline, blanche, en lamelles. Après refroidissement, on filtre et on lave à l'alcool, puis à l'éther. Les acides chlorhydrique et nitrique décomposent la substance.

$CdCl_2(C_{12}H_{12}N_2)_2$ (551,78) : *Calculé* : Cd 20,37 ; Cl 12,85 ; N 10,16

*Trouvé* : Cd 20,00 ; Cl 12,98 ; N 10,29

4. $[Mn\,(2,2'-H_2N-C_6H_4-C_6H_4-NH_2)_2]Cl_2$. On dissout 0,6 g de $MnCl_2 . 4H_2O$ dans 5 ml d'alcool éthylique et on mélange avec une solution de 1 g d'*o*, *o'*-diaminodiphényle dissout dans 10 ml d'alcool éthylique. Il précipite immédiatement une substance cristalline de couleur jaune pâle. Après un repos d'une demi-heure on filtre, on lave à l'alcool et à l'éther et on laisse sécher à l'air. La substance est peu soluble dans l'eau, et sous l'action des acides minéraux elle se décompose.

$MnCl_2\,(C_{12}H_{12}N_2)_2$ (494,31) : *Calculé* : Mn 11,11 ; Cl 14,34 ; N 11,32

*Trouvé* : Mn 11,04 ; Cl 13,86 ; N 11,32

5. $[Co\,(2,2'-H_2N-C_6H_4-C_6H_4-NH_2)_2]\,Cl_2 . 2H_2O$. On dissout 0,4 g de chlorure de cobalt cristallisé dans 10 ml d'alcool éthylique. On mélange avec une solution de 1 g d'*o*, *o'*-diaminodiphényle dissout dans 10 ml d'alcool éthylique. Une substance précipite, qui lavée à l'alcool et à l'éther se présente comme une poudre microcristalline de couleur rose. Réchauffée, la substance perd son eau de cristallisation en même temps que sa couleur.

$CoCl_2(C_{12}H_{12}N_2)_2 . 2H_2O$ (534,31) : *Calculé* : Co 11,03 ; Cl 13,27 ; N 10,48

*Trouvé* : Co 11,04 ; Cl 13,01 ; N 10,82

6. $[Ni\,(2,2'-H_2N-C_6H_4-C_6H_4-NH_2)_2]\,Cl_2 . 2H_2O$. On dissout à chaud 0,4 g de chlorure de nickel cristallisé dans 7 ml d'alcool éthylique. On verse la solution filtrée dans une solution alcoolique de 1 g d'*o*,*o'*-diaminodiphényle dans 10 ml d'alcool éthylique. Il précipite instantanément une substance pulvérulente vert foncé. Après séparation et lavage à l'alcool et à l'éther on fait sécher à l'air. Réchauffée, la substance perd son eau.

$NiCl_2(C_{12}H_{12}N_2)_2 . 2H_2O$ (534,17) : *Calculé* : Ni 10,79 ; Cl 13,27 ; N 10,48

*Trouvé* : Ni 10,95 ; Cl 13,01 ; N 10,82

7. $[\mathrm{Cu}\,(3{,}3'\!-\!\mathrm{H_2N{-}C_6H_4{-}C_6H_4{-}NH_2})\,\mathrm{Cl_2}]$. On dissout à chaud 0,5 g de chlorure de cuivre cristallisé dans 20 ml d'alcool éthylique 96%. On verse petit à petit la solution dans une solution chaude de 0,75 g de *m*, *m'*-diaminodiphényle dans 20 ml d'alcool éthylique. Il précipite instantanément une substance microcristalline de couleur brune. L'aspect de ce complexe ressemble au complexe correspondant avec de la benzidine. On filtre et on lave à l'alcool et à l'éther, puis on sèche sous vide. La substance isolée se dissout facilement dans l'eau et dans l'alcool méthylique. Elle se décompose sous l'action des acides organiques.

$\mathrm{CuCl_2(C_{12}H_{12}N_2)}$ (318,67) : *Calculé* : Cu 19,95 ; Cl 22,20 ; N 8,78
*Trouvé* : Cu 20,46 ; Cl 22,09 ; N 8,77

8. $[\mathrm{Zn}\,(3{,}3'\!-\!\mathrm{H_2N{-}C_6H_4{-}C_6H_4{-}NH_2})\,\mathrm{Cl_2}]$. On dissout à chaud 0,5 g de chlorure de zinc cristallisé dans 20 ml d'alcool éthylique. On dissout également 0,65 g de *m*, *m'*-diaminodiphényle dans 20 ml d'alcool éthylique. On verse la première solution filtrée dans la seconde. Sous agitation précipite une substance de couleur beige clair. Après refroidissement, on filtre, on lave à l'alcool et à l'éther et on sèche sous vide.

$\mathrm{ZnCl_2\,(C_{12}H_{12}N_2)}$ (320,53) : *Calculé* : Zn 20,39 ; Cl 22,12 ; N 8,73
*Trouvé* : Zn 20,48 ; Cl 21,49 ; N 8,76

9. $[\mathrm{Cd}\,(3{,}3'\!-\!\mathrm{H_2N{-}C_6H_4{-}C_6H_4{-}NH_2})\,\mathrm{Cl_2}]$. On dissout 0,5 g de chlorure de cadmium dans 20 ml d'alcool éthylique et on l'ajoute à une solution formée de 0,5 g de *m*, *m'*-diaminodiphényle dans 20 ml d'alcool éthylique. Il précipite même à chaud une substance qui, séparée, lavée à l'alcool et à l'éther, puis séchée sous vide, se présente sous forme de microcristaux blancs.

$\mathrm{CdCl_2(C_{12}H_{12}N_2)}$ (367,55) : *Calculé* : Cd 30,58 ; Cl 19,29 ; N 7,61
*Trouvé* : Cd 31,09 ; Cl 19,54 ; N 7,50

10. $[\mathrm{Hg}\,(3{,}3'\!-\!\mathrm{H_2N{-}C_6H_4{-}C_6H_4{-}NH_2})\,\mathrm{Cl_2}]$. On dissout à froid 0,7 g de chlorure mercurique dans 20 ml d'alcool éthylique 96%. On dissout, d'autre part, 0,5 g de *m*,*m'*-diaminodiphényle dans 20 ml d'alcool éthylique. On mélange les solutions froides, en ajoutant la solution mercurique à la solution d'amine. On doit travailler à la température ambiante pour éviter toute réaction secondaire d'oxydo-réduction. Il précipite une substance cristalline de couleur jaune clair. On filtre, on lave à l'alcool, puis à l'éther et on sèche sous vide.

$\mathrm{HgCl_2(C_{12}H_{12}N_2)}$ (455,75) : *Calculé* : Hg 44,01, N 6,14
*Trouvé* : Hg 43,93, N 6,23

11. $[\mathrm{Mn}(3{,}3'\!-\!\mathrm{H_2N{-}C_6H_4{-}C_6H_4{-}NH_2})\mathrm{Cl_2}]$. On dissout 0,5 g de $\mathrm{MnCl_2.4H_2O}$ dans 5 ml d'alcool éthylique et on verse dans une solution de 0,5 g de *m*, *m'*-diaminodiphényle dissout dans 10 ml d'alcool éthylique. Après refroidissement, il précipite des cristaux beiges. On filtre, on lave à l'alcool et à l'éther, puis on sèche sous vide.

$\mathrm{MnCl_2(C_{12}H_{12}N_2)}$ (310,09) : *Calculé* : Mn 17,71 ; N 9,03
*Trouvé* : Mn 17,97 ; N 8,78

12. $[\mathrm{Co}(3{,}3'\!-\!\mathrm{H_2N{-}C_6H_4{-}C_6H_4{-}NH_2})\mathrm{Cl_2}]$. On dissout 1 g de $\mathrm{CoCl_2.6H_2O}$ dans 20 ml d'alcool éthylique. On y ajoute une solution formée de 0,8 g de *m*, *m'*-diaminodiphényle dans 20 ml d'alcool éthylique. Sous agitation précipitent des cristaux bleus. Après refroidissement, on filtre, on lave à l'alcool et à l'éther et on sèche au vide. La substance est soluble dans de l'eau chaude et se décompose.

$\mathrm{CoCl_2(C_{12}H_{12}N_2)}$ (314,09) : *Calculé* : Co 18,76 ; Cl 22,57 ; N 8,91
*Trouvé* : Co 18,28 ; Cl 22,32 ; N 9,20

13. $\mathrm{Cl_2[(H_2O)_3Ni(3{,}3'\!-\!H_2N{-}C_6H_4{-}C_6H_4{-}NH_2)_3Ni(H_2O)_3]Cl_2}$. On dissout à chaud 1 g de $\mathrm{NiCl_2.6H_2O}$ dans 20 ml d'alcool éthylique. On ajoute à cette solution, filtrée au préalable, une solution obtenue par la dissolution de 0,8 g de *m*, *m'*-diaminodiphényle dans 20 ml d'alcool

éthylique. Après refroidissement et frottement prolongé avec la baguette, il précipite une substance microcristalline de couleur verte. On la lave à l'alcool, puis à l'éther et on laisse sécher au vide. Par réchauffement, la substance formée perd son eau et se transforme en une substance d'une couleur verte grisâtre.

$2NiCl_2 . 3(C_{12}H_{12}N_2).6H_2O$ (919,96) : *Calculé* : Ni 12,76 ; Cl 15,41 ; N 9,13
*Trouvé* : Ni 12,98 ; Cl 15,01 ; N 9,03

Les *o*, *o'*-diaminodiphényle et *m*, *m'*-diaminodiphényle ont été synthétisés suivant les indications de St. von Niementowski.[7]

---

[7] St. von Niementowski, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **34**, 3327 (1901).

Revue Roumaine de Chimie, 9, 405—410 (1964)

# ÜBER EINIGE EUROPIUM- UND HOLMIUMVERBINDUNGEN

P. SPACU, SILVIA PLOŞTINARU und ELENA ANTONESCU

Abteilung Lanthaniden, Forschungsstelle für Anorganische Chemie der Akademie der RVR, Bukarest.

*Eingegangen am 9. April 1964*

Es wird über die Synthese einiger Eu- und Ho-Verbindungen mit ein- und zweibasischen organischen Säuren berichtet, sowie über die Anwendung der entsprechenden Salze der Chlor- und Brommandelsäure zur Trennung und quantitativen Bestimmung des Europiums und des Holmiums.

Die von den Verfassern bereits durchgeführten Untersuchungen über einige neue Verbindungen der Seltenen Erden, sowie über deren Trennung und Bestimmung [1,2,3,4] umfassen neuerdings auch das Europium und das Holmium. Von den organischen Säuren, die in der Synthese der Y-, La-, Ce-, Pr- und Nd-Verbindungen gebraucht wurden, kamen diejenigen zur Anwendung, die sich in der Trennung und Bestimmung bewährten, wie *p*-Aminobenzoesäure, *p*-Aminosalicylsäure, Adipinsäure, Schleimsäure und Chlormandelsäure. Außerdem verwendete man noch Brommandelsäure und Zuckersäure.

## A. VERBINDUNGEN MIT EINBASISCHEN SÄUREN

*p-Aminoeuropium- und -holmiumbenzoat.* Europium und Holmium werden aus der Lösung löslicher Salze mit *p*-Aminoammoniumbenzoat gefällt, wodurch *p*-Aminoeuropium- bzw. -holmiumbenzoate erhalten werden. Löst man *p*-Aminobenzsäure mit $NH_4OH$ bis zu pH $= 5,5$, so erhält man das Fällungsreagens. Die weißen Verbindungen werden mit Wasser gewaschen und auf $P_2O_5$ getrocknet. Die Wasserlöslichkeit der

---

[1] P. Spacu, E. Antonescu, M. Mavrodin und S. Şerban, *Studii şi Cercetări Chim. Acad. R.P.R.*, **10**, 163 (1962).

[2] P. Spacu, M. Mavrodin, E. Antonescu und S. Şerban, *Studii şi Cercetări Chim. Acad. R.P.R.*, **10**, 357 (1962).

[3] P. Spacu, E. Antonescu, M. Mavrodin und S. Şerban, *Studii şi Cercetări Chim. Acad. R.P.R.*, **11**, 385 (1963).

[4] P. Spacu, E. Antonescu, S. Şerban und M. Mavrodin, *Studii şi Cercetări Chim. Acad. R.P.R.*, **11**, 411 (1963).

*p*-Aminoeuropium- bzw. -holmiumbenzoate ist sehr gering; die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln ist praktisch null.

Analytisch ergibt sich für das *p*-Aminoeuropiumbenzoat die Formel $Eu(H_2NC_6H_4COO)_3$ und für das *p*-Aminoholmiumbenzoat die Formel $Ho(H_2NC_6H_4COO)_3 \cdot H_2O$.

CHEMISCHE ANALYSE

*p*-Aminoeuropiumbenzoat

*ber.* : Eu 27,13 ; C 44,98 ; H 3,21%
*gef.* : Eu 27,23 ; C 45,10 ; H 4,5%

*p*-Aminoholmiumbenzoat

*ber.* : Ho 27,72 ; C 42,71 ; H 3,39%
*gef.* : Ho 27,86 ; C 42,53 ; H 4,45%

p-*Aminoeuropium- und -holmiumsalicylate.* Die Versuche, diese Verbindungen nach dem üblichen Verfahren zu fällen, blieben erfolglos, da der zu Beginn erhaltene schwache Niederschlag sich im Reagensüberschuß löste. Deshalb versuchten wir die beiden Elemente Eu und Ho von den anderen bisher untersuchten Seltenen Erden zu trennen. Es wurde mit einem Ce- und Ho-Gemisch versucht. Die Ergebnisse waren unbefriedigend, weil die Fällung des Ceriums einerseits Fällung des Holmiums nach sich zieht und andererseits weil der Reagensüberschuß und das nachträgliche Spülen das *p*-Aminoceriumsalicylat wieder löst. Es entsteht ein Ce-Ho-Gemisch sowohl im Niederschlag als auch im Filtrat.

### *Europium- und Holmiumsalze der Chlormandelsäure*

Durch Behandlung eines löslichen Europium- und Holmiumsalzes mit Chlormandelsäure (in $NH_4OH$ gelöst bis zu $pH = 5$) erhält man Europium- bzw. Holmiumsalz der Chlormandelsäure. Die Verbindungen sind weiß, pulverförmig, unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln.

Analytisch ergibt sich für das Eu-Salz der Chlormandelsäure die Formel $Eu[C_6H_4ClCH(OH)COO]_3$ und für das Ho-Salz der Chlormandelsäure die Formel $Ho[C_6H_4ClCH(OH)COO]_3$

CHEMISCHE ANALYSE

Europiumsalz der Chlormandelsäure

*ber.* : Eu 21,11 ; C 40,64 ; H 2,68%
*gef.* : Eu 21,02 ; C 40,50 ; H 3,26%

Holmiumsalz der Chlormandelsäure

*ber.* : Ho 22,70 ; C 40,00 ; H 2,5%
*gef.* : Ho 22,38 ; C 39,85 ; H 3,14%

### *Europium- und Holmiumsalze der Brommandelsäure*

Europium- bzw. Holmiumsalz der Brommandelsäure wird auf ähnliche Weise dargestellt, wie die entsprechenden Salze der Chlormandelsäure. Die Verbindungen sind sehr schwer wasserlöslich und löslich in organischen Lösungsmitteln.

Analytisch ergibt sich für das Eu-Salz der Brommandelsäure die Formel $Eu\,[C_6H_4BrCH(OH)COO]_3$ und für das Ho-Salz der Brommandelsäure $Ho[C_6H_4BrCH(OH)COO]_3$

CHEMISCHE ANALYSE

Europiumsalz der Brommandelsäure

*ber.* : Eu 18,05 ; C 34,20 ; H 2,14 %
*gef.* : Eu 17,95 ; C 34,55 ; H 3,05 %

Holmiumsalz der Brommandelsäure

*ber.* : Ho 19,15 ; C 33,73 ; H 2,12 %
*gef.* : Ho 18,78 ; C 33,84 ; H 2,68 %

## B. VERBINDUNGEN MIT ZWEIBASISCHEN SÄUREN

### *Europium- und Holmiumsalze der Schleimsäure*

Mit Schleimsäure ergibt Europium bzw. Holmium eine weiße, schwerlösliche Verbindung. In der Kälte schüttelt man eine wäßrige Lösung, die Europium- und Holmiumionen enthält, mit einer 2-proz. Schleimsäurelösung (man löst Schleimsäure in Ammoniumhydroxyd bis zu pH = 5, das zur völligen Europium- und Holmiumfällung nötig ist und erhält das Fällungsreagens).

Analytisch ergibt sich für das Europiumsalz der Schleimsäure die Formel $Eu_2(C_6H_8O_8)_3 8H_2O$, für das Holmiumsalz der Schleimsäure die Formel $Ho_2(C_6H_8O_8)_3 8H_2O$.

CHEMISCHE ANALYSE

Europiumsalz der Schleimsäure

*ber.* : Eu 28,34 ; C 20,16 ; H 3,73 %
*gef.* : Eu 28,07 ; C 20,03 ; H 4,30 %

Holmiumsalz der Schleimsäure

*ber.* : Ho 29,84 ; C 19,72 ; H 2,20 %
*gef.* : Ho 29,29 ; C 19,19 ; H 3,43 %

### *Europium- und Holmiumsalze der Adipinsäure*

Zu einer Lösung, die Europium- bzw. Holmiumionen enthält, wird Adipinsäure zugesetzt (durch Lösung der Säure in $NH_4OH$ bis zu pH = 5 wird das Reagens erhalten). Die Verbindungen sind weiß, kristallin, unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln.

Analytisch ergibt sich für das Eu-Salz die Formel $Eu_2(C_6H_8O_4)_3 . H_2O$; für das Ho-Salz die Formel $Ho_2(C_6H_8O_4)_3 . H_2O$

CHEMISCHE ANALYSE

Eu-Salz der Adipinsäure

*ber.* : Eu 40,16 ; C 28,68 ; H 2,52 %
*gef.* : Eu 40,30 ; C 28,03 ; H 3,60 %

Ho-Salz der Adipinsäure

*ber.* : Ho 42,08 ; C 28,41 ; H 2,31 %
*gef.* : Ho 42,01 ; C 28,20 ; H 3,26 %

Versuche, Europium- und Holmiumsalze der Zuckersäure zu erhalten, haben bewiesen, daß im Säureüberschuß sich die ursprünglichen Zaccharate lösen, und sehr wahrscheinlich Komplexverbindungen bilden. Auch aus der Analyse des Niederschlags ließe sich derselbe Schluß ziehen, da sich für die zwei Verbindungen folgende Formeln ergeben :

$$2\,[Me\,(C_6O_8H_6K)].C_6O_8H_9K$$

Augenblicklich versucht man diese Frage elektrometrisch zu lösen.

### *Bestimmung des Holmiums und Europiums*

Die Wasserunlöslichkeit der Europium- und Holmiumsalze der Brommandelsäure ermöglichte es, ein neues Verfahren auszuarbeiten, mit dem diese Elemente als Salze der Brommandelsäure quantitativ bestimmt werden können.

#### *Arbeitsmethode*

Zu Europium- bzw. Holmiumionen enthaltenden Lösungen (2—8 mg $Me_2O_3$) wird in der Kälte konz. Brommandelsäure zugesetzt, (die Säure wird in Wasser gelöst, dem man $NH_4OH$ bis zu pH=5 hinzugefügt hatte) und dabei geschüttelt. Der Niederschlag wird filtriert und mit Wasser gespült, das Brommandelsäure in derselben Konzentration enthält wie bei der Fällung. Es kann dazu auch der Überstand verwendet werden. Das gefällte Europium- bzw. Holmiumsalz der Brommandelsäure wird geglüht und als Oxyd gewägt.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 und 2 zusammengefaßt.

Die guten Ergebnisse, die für sehr kleine Eu- bzw. Ho-Mengen erzielt werden, berechtigen dazu, dieses Bestimmungsverfahren vorzuschlagen.

*Tabelle 1*

| Probe Nr. | $Eu_2O_3$ analysiert g | $Eu_2O_3$ gewägt g | Differenz | |
|---|---|---|---|---|
| | | | g | % |
| 1 | 0,002805 | 0,002800 | −0,000005 | −0,17 |
| 2 | 0,004482 | 0,004480 | −0,000002 | −0,03 |
| 3 | 0,006700 | 0,006710 | +0,000010 | +0,11 |
| 4 | 0,004480 | 0,004480 | — | — |
| 5 | 0,005610 | 0,005600 | −0,000010 | −0,17 |

*Tabelle 2*

| Probe Nr. | $Ho_2O_3$ analysiert g | $Ho_2O_3$ gewägt g | Differenz | |
|---|---|---|---|---|
| | | | g | % |
| 1 | 0,006500 | 0,006505 | +0,000005 | +0,08 |
| 2 | 0,003290 | 0,003290 | — | — |
| 3 | 0,003300 | 0,003301 | +0,000001 | +0,03 |
| 4 | 0,005280 | 0,005282 | +0,000002 | +0,03 |
| 5 | 0,006530 | 0,006527 | −0,000003 | −0,04 |

### *Trennung des Holmiums vom Europium*

Es wurde die Trennung der Seltenen Erden voneinander bezweckt und das Verhalten der neuen Verbindungen zu den Lösungsmitteln und verschiedenen Komplexbildungsreagenzien verfolgt. Es konnte dabei festgestellt werden, daß das Europiumsalz und das Holmiumsalz sich gegen Glykokoll verschieden verhalten. Wird zu einer Lösung in der sich die gefällten Salze der Chlormandelsäure befinden, Glykokoll hinzugefügt, so nimmt das Volumen des Präzipitats ab, weil eine lösliche Komplexverbindung des Europiums mit Glykokoll entsteht. Das Holmiumsalz der Chlormandelsäure wird unter gleichen Bedingungen nicht gelöst.

#### *Arbeitsmethode*

Zu einem Gemisch der Salze der Chlormandelsäure wird heiße wäßr. 20-proz. Glykokoll-Lösung zugefügt und dabei ständig geschüttelt (im Durchschnitt 50—100 ml von dieser Lösung). Um die genaue Trennung zu bewirken, muß der pH-Wert bei der Fällung 5,5 betragen und die Komplexbildung soll sofort nach der Fällung und mit Aminosäurenüberschuß hervorgerufen werden.

Der Niederschlag wird mit warmem Wasser ausgewaschen.

Die Trennung wurde geprüft, indem man den Niederschlag glühte und analysierte. Nachdem die $Eu^{3+}$-Ionen zu $Eu^{2+}$-Ionen reduziert wurden, wurde das Europium als Sulfat im Niederschlag bestimmt.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

*Tabelle 3*

| $HoCl_3 + EuCl_3$ - Gemisch ml | $Ho_2O_3$, mg | | |
|---|---|---|---|
| | *gef.* | *ber.* | Differenz. |
| 1 ml $HoCl_3$<br>0,5 ml $EuCl_3$ | 9,65 | 9,68 | −0,03 |
| 1 ml $HoCl_3$<br>0,75 ml $EuCl_3$ | 9,70 | 9,68 | +0,02 |
| 1 ml $HoCl_3$<br>0,5 ml $EuCl_3$ | 9,40 | 9,68 | −0,28 |
| 1,2 ml $HoCl_3$<br>0,5 ml $EuCl_3$ | 12,10 | 11,62 | +0,48 |
| 1,5 ml $HoCl_3$<br>1 ml $EuCl_3$ | 14,55 | 14,53 | +0,02 |
| 1 ml $HoCl_3$<br>0,4 ml $EuCl_3$ | 9,80 | 9,68 | +0,12 |
| 1,4 ml $HoCl_3$<br>0,5 ml $EuCl_3$ | 14,10 | 13,56 | +0,54 |

Es wurden Lösungen verwendet, die 9,68 mg $Ho_2O_3$/ml und 9,40 mg $Eu_2O_3$/ml enthalten.

Revue Roumaine de Chimie, 9, 411—424 (1964)

# SUR L'OBTENTION DES COMBINAISONS DU THORIUM AVEC LES ACIDES D-GLUCONIQUE ET D-SACCHARIQUE

CONST. GH. MACAROVICI et L. CZEGLÉDI

**Institut de Chimie de l'Académie de la R. P. Roumaine, Filiale de Cluj**

*Reçu le 23 avril 1964*

Les auteurs, s'étayant sur leurs travaux précédents (titrages potentiométriques et de répartition sur échangeurs d'ions), s'occupent de l'isolement des combinaisons à l'état solide du thorium avec les acides D-gluconique et D-saccharique en fonction du pH des solutions et de certaines conditions de synthèse. On a obtenu cinq combinaisons monomères chélato-basiques, entre le thorium et l'acide D-gluconique, respectivement D-saccharique, et l'on fait des considérations sur leur mécanisme de réaction et leur structure, tout en indiquant des formules de structure justifiées. En même temps, on a synthétisé 6 autres combinaisons qui se présentent comme des polymères, sans que leur structure puisse être précisée d'une façon univoque.

Les combinaisons de quelques éléments métalliques avec certains hydroxyacides aliphatiques sont connus depuis le siècle passé, mais ce n'est que ces 10 ou 15 dernières années que leur étude a pris un grand développement. Il s'est même formé des écoles de recherche dans ce domaine, comme par exemple l'école de Ia. A. Fialkov [1].

L'intérêt croissant pour de telles combinaisons s'explique par le fait que, en étudiant le mécanisme de formation, la stabilité et la structure des complexes avec des hydroxyacides, — ce qui est important pour la chimie des combinaisons complexes — on peut aussi déduire de nouveaux procédés pratiques concernant la technologie de quelques éléments ou de nouvelles méthodes de séparation en chimie analytique.

On a plus spécialement étudié les éléments bivalents et trivalents, et dans une moindre mesure les éléments tétravalents. Dans ces recherches, c'est l'acide tartrique qui a été le plus utilisé, selon la constatation de I. V. Piatnitski,[2] puis l'acide citrique et d'autres hydroxyacides aliphatiques (les acides malique, trihydroxyglutarique, gluconique, mucique, saccharique...). N. A. Kostromina [3] a également travaillé avec l'acide gluconique, plus spécialement avec des éléments du groupe des lantanides. O. E. Zviaguintsev et L. G. Hromenkov [4] ont étudié de plus près, parmi les éléments tétravalents, les complexes du thorium avec les acides tartrique, malique, trihydroxyglutarique et mucique. Beaucoup d'auteurs [5–16] ont entrepris des recherches sur les combinaisons du thorium avec divers hydroxyacides.

---

[1] IA. A. FIALKOV et N. K. DAVIDENKO, *Ukrain. khim. Zhur.*, **25**, 147 (1959); *Zhur. neorg. khim.*, **2**, 307 (1957).

[2] I. V. PIATNITSKI, *Uspekh Khim.*, **32**, 93 (1963); *Anal. Rom. Sov.*, **4**, 39 (1963).

[3] N. A. KOSTROMINA, «Khimia rostvorov redkozemelnyh elementov» Ed. III, *Akad. Nauk ukrainskoi SSR, Kiev*, 1962, p. 118.

Pour étudier ces complexes, la plupart des chercheurs ont utilisé aussi, à côté des méthodes préparatives, quelques méthodes physico-chimiques (potentiométrie, conductométrie, migration des ions à l'électrolyse, polarimétrie, échangeurs d'ions, hétérométrie, etc.). Toutes les fois, on a apporté de nouvelles contributions à l'élucidation de certaines questions concernant la formation et les propriétés de ces combinaisons dans la solution, mais les problèmes soulevés sont encore loin d'être solutionnés. Aussi le domaine reste-t-il ouvert à de nombreuses autres recherches.

Dans des notes précédentes, par une étude potentiométrique [17] ou par la méthode de la répartition sur des échangeurs d'ions, [18, 19] Const. Gh. Macarovici, Hannelore Roth et L. Czeglédi ont montré que les éléments tétravalents Ti (IV), Zr (IV), Th (IV), en présence de l'acide D-gluconique ou D-saccharique peuvent former dans la solution différentes sortes de combinaisons chélatiques. Or, le fait est connu que, dans les solutions aqueuses de ces éléments, des processus d'hydrolyse, d'olation et d'oxolation ont lieu, avec formation de produits polymères, même dans des solutions très acides. A cause de ces phénomènes, qui se produisent en même temps que la formation du complexe, les données fournies par la méthode potentiométrique [17] n'ont pas mené à des conclusions précises sur les espèces chimiques existantes dans les solutions.

---

[4] O. E. Zviaguintsev et L. G. Hromenkov, *Zhur. neorg. Khim.*, **6**, 593, 874, 1074, 2662 (1961).

[5] H. Britton et W. Battrick, *J. Chem. Soc.*, **1933**, *5*, cité d'après I.V. Piatnitski.

[6] H. Schmidt et H. Jung, *U.S. Pat.* 1 893 872 ; *Chem. Abstr.*, **27**, 2161. (1933).

[7] M. Bobtelsky et I. Bar-Gadda, *Bull. Soc. chim. France*, **1953**, 382.

[8] M. Bobtelsky et B. Graus, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 1536 (1954) ; *Bull. Res. Council, Israel*, **3**, 82 (1953) ; *Ref. Zhur. Khim.*, **1955**, 7353.

[9] Kuan Pan et Hwa-sheng Cheng, *J . Chinese Chem. Soc.* (*Taivan*), Ser. II, **3**, 1 (1956) ; *Chem. Abstr.*, **53**, 33 (1959).

[10] N. C. Li et J. M. White, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **16**, 131 (1960) ; *Chem. Abstr.*, **55**, 6238 (1961).

[11] S. Prasad et S. Kumar, *J. Indian Chem. Soc.*, **39**, 444 (1962) ; *Chem. Abstr.*, **57**, 16121 (1962).

[12] K. B. Iatsimirski et Iu. A. Joukov, *Zhur. neorg. Khim.*, **8**, 295 (1963).

[13] N. K. Davidenko, *Zhur. obshchei Khim.*, **28**, 859 (1958) ; *Zhur. neorg. Khim.*, **5**, 48 (1960).

[14] L. I. Katzin et E. Gulyás, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1347 (1960).

[15] I. Geleceanu et A. V. Lapitski, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, **144**, 573 (1962).

[16] M. Haissinsky et Jeng-tsong Jang, *Analyt. Chim. Acta*, **3**, 422 (1949).

[17] Const. Gh. Macarovici, H. Roth et L. Czeglédi, *Studii şi Cercetări Chim. Fil. Cluj*, **12**, 229 (1961).

[18] Const. Gh. Macarovici, H. Roth et L. Czeglédi, *Studii şi cercetări Chim. Fil. Cluj*, **12**, 245 (1961).

[19] H. Roth, L. Czeglédi et Const. Gh. Macarovici, *Studii şi Cercetări Chim. Fil. Cluj*, **13**, sous presse.

Pendant les titrages potentiométriques par du KOH des solutions de Zr (IV) et Th (IV) avec un ligand — acide D-gluconique, respectivement D-saccharique — en fonction du pH, on a constaté l'apparition de certains précipités blancs et abondants. Leur formation dépend aussi d'autres facteurs, tels que : l'ancienneté des solutions, la température, la vitesse à laquelle on ajoutait la base, l'ordre du mélange des composants, etc.

Dans l'étude présente, afin d'examiner la composition et, éventuellement, afin de déduire le mécanisme de formation et la structure des combinaisons qui se forment dans la solution, nous avons étudié les possibilités de les obtenir à l'état solide.

En premier lieu, nous avons porté notre attention sur Th (IV), qui possède une tendance moins prononcée à l'hydrolyse, à l'olation et à l'oxolation, par rapport à Ti (IV) et à Zr (IV). Pourtant, dans les synthèses exécutées, nous avons utilisé des solutions de Th $(NO_3)_4 \cdot 4H_2O$ 0,1 M dans de l'acide chlorhydrique normal, afin d'empêcher l'hydrolyse, comme nous avons procédé dans l'étude potentiométrique. A cette solution on ajoutait de l'acide gluconique (1 Me : 1, 2 ou 3 hydroxyacide) en proportions différentes, puis une solution de KOH M/2 jusqu'à ce que l'on obtienne un nombre d'équivalents de base, respectivement de pH, correspondant aux titrages potentiométriques (*1er procédé*). Dans le cas où il ne précipite pas tout seul, on ajoute de l'acétone.

Pour d'autres synthèses on employait la même solution de Th $(NO_3)_4 \cdot 4H_2O$ dans HCl 1 N, que l'on ajoute, goutte à goutte et sous agitation, à une solution aqueuse formée de l'hydroxyacide en quantité nécessaire pour le rapport voulu (1 Me : 1, 2 ou 3 moles hydroxyacide) et de KOH pour la neutralisation de l'acide libre de la solution de thorium, plus un nombre d'équivalents de KOH destinés à fixer le pH final de la solution à des valeurs de pH $>$ 9 (*2e procédé*). Si, dans ces conditions, il ne résulte pas de précipité, alors on ajoute de l'alcool méthylique, dont le volume dépasse 3 à 5 fois celui de la solution aqueuse ; il résulte alors un précipité floconneux.

Une autre série de synthèses a été exécutée en ajoutant de l'acétone au mélange des solutions acides des composants, donc sans ajouter du KOH (*3e procédé*). Dans ces conditions, des précipités floconneux se séparent, qui se déposent avec facilité, à la différence des cas précédents où l'on a obtenu des précipités gélatineux dans des solutions aqueuses.

## MODE DE SYNTHÈSE DES SUBSTANCES

I. *$Th(OH)_2 . GH_3 . 4H_2O$.* A 50 ml de solution de Th $(NO_3)_4$, 0,1 M (dans HCl 1 N) on ajoute 50 ml de solution d'acide gluconique 0,1 M, puis 100 ml de KOH 0,5 M, pour neutraliser l'acide chlorhydrique libre et encore 40 ml de KOH 0,5 M (4 équivalents). Le mélange a le pH = 4—5. Il résulte un précipité blanc, que l'on centrifuge. Puis on lave à l'eau et à l'acétone et on sèche à l'air. La substance se dissout dans les acides dilués.

$Th(OH)_2(C_6O_7H_{10}) . 4H_2O$ (532,3) :

*Calculé* : Th 43,60 ; C 13,54 ; H 3,79 ; OH 6,39 ; $H_2O$ 15,54

*Trouvé* : Th 43,62 ; C 13,60 ; H 3,87 ; OH 6,14 ; $H_2O$ —

II. *$2Th(OH)_2.2GH_4.GH_3.8H_2O$*. On mélange 25 ml de Th $(NO_3)_4$, 0,1 M (dans HCl 1 N) avec 50 ml de $HCH_4$* 0,1 M (rapport 1Th : $2HGH_4$) et l'on ajoute 70 ml de KOH 0,5 M. Après neutralisation du HCl-libre, il reste 4KOH : 1Th et pH = 3—4. Dans ces conditions il ne se forme aucun précipité. Si à la solution claire on ajoute petit à petit et sous agitation 400 ml d'acétone, il se dépose un précipité gélatineux blanc. On centrifuge, on lave à l'eau et à l'acétone et on sèche à l'air. La substance sèche ne se dissout pas dans l'eau ; elle se dissout dans les acides dilués.

$2Th(OH)_2.2(C_6O_7H_{11}).(C_6O_7H_{10}).8H_2O$ (1260,7) :

*Calculé* : Th 36,80 ; C 17,15 ; H 4,16 ; OH 5,40 ; $H_2O$ 11,43

*Trouvé* : Th 36,74 ; C 17,35 ; H 4,20 ; OH 5,32 ; $H_2O$ —

III. *$3Th.4HGH_4.xH_2O$*. On mélange successivement 25 ml de solution de $Th(NO_3)_4$ (0,1 M dans HCl 1 N) avec 50 ml $HGH_4$ 0,1 M et 75 ml de KOH 0,5 M. Il en résulte le rapport de 1Th : $2HGH_4$ : 5KOH, et pH = 4—5. Quand on arrive à 4KOH : 1Th apparaît un précipité qui s'intensifie si l'on continue à ajouter de la base. Ensuite on procède comme pour les substances précédentes. La substance se dissout dans les acides dilués.

Par l'analyse on détermine :

Th 39,62 ; C 16,68 ; H 4,13

d'où résulte le rapport de 1Th : 8,13C : 24H (3Th : 24C : 72H) qui correspond à 3Th : $4HGH_4.xH_2O$.

IV. *$KTh(OH)_2.GH_2.4H_2O$*. Au mélange formé de 100 ml de solution de $HGH_4$ 0,1 M et 160 ml de KOH 0,5 M on ajoute sous agitation, goutte à goutte, 50 ml de solution de $Th(NO_3)_4$ 0,1 M dans HCl 1 N. Le rapport final des composants est de 1Th : $2HGH_4$ : 6KOH et le pH = 9—10. Après l'addition complète de la solution de thorium on obtient un précipité à l'aspect gélatineux, de couleur blanche. On le centrifuge, puis on lave à l'eau et à l'acétone et on le fait sécher à l'air. La substance obtenue ne se dissout pas dans l'eau.

$KTh(OH)_2.(C_6O_7H_9).4H_2O$ (570,4) :

*Calculé* : Th 40,69 ; C 12,63 ; H 3,35 ; OH 5,96 ; K 6,85 ; $H_2O$ 12,63.

*Trouvé* : Th 40,00 ; C 12,31 ; H 3,49 ; OH 6,00 ; K 5,77 ; $H_2O$ 12,35.

V. *$3Th.4KGH_4.xH_2O$*. Au mélange formé de 100 ml de solution de $HGH_4$ 0,1 M et 170 ml de KOH 0,5 M on ajoute, goutte à goutte, 50 ml de solution de $Th(NO_3)_4$ 0,1 M dans HCl 1 N. Le rapport est de 1Th : $2HGH_4$ : 7KOH et le pH > 10. La solution du mélange reste claire et ce n'est qu'après addition de 750 ml de méthanol que l'on obtient un précipité blanc floconneux. On le centrifuge, on lave au méthanol et à l'acétone et on sèche à l'air.

On obtient la même substance en procédant d'une façon similaire, mais le rapport des composants ajoutés étant de 1Th : $3HGH_4$ : 8KOH.

La poudre blanche qui résulte se dissout peu dans l'eau, et la solution a une réaction basique.

Oh détermine par l'analyse :

Th 36,30 ; C 14,83 ; H 3,54 ; K 6,60 ; $H_2O$ 11,81.

Suivant ces données, le rapport de combinaison est 1Th : 7,89C : 22,45H : 1,08K : $4,19H_2O$ (1Th : 8C : 22H : 1K : $4H_2O$ ou 3Th : 24C : 66H : 3K : $12H_2O$), ce qui correspond à 3K : 3Th : $4HGH_4.xH_2O$.

VI. *$Th(OH)Cl.GH_3.5H_2O$*. A 50 ml de solution de $Th(NO_3)_4$ 0,1 M dans HCl 1 N on ajoute 50 ml de solution de $HGH_4$ 0,1 M (1Th : $1HGH_4$), et à la solution claire obtenue ainsi on ajoute encore 600 ml d'acétone. Il résulte un précipité floconneux, que l'on centrifuge et lave à l'acétone. On le fait sécher à l'air.

---

* $HGH_4 = C_6O_7H_{12}$ = acide gluconique ; $GH_4 = C_6O_7H_{11}$ ; $GH_3 = C_6O_7H_{10}$ ; $GH_2 = C_6O_7H_9$ (notation d'après R. L. Pecsok et coll. : *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 202 (1955) ; **79**, 4069 (1957).

En procédant de la même façon, mais le rapport des composants étant de 1Th: $2HGH_4$, on obtient la même substance blanche, au poids spécifique petit, et qui se dissout facilement dans l'eau.

$Th(OH).Cl.(C_6O_7H_{10}).5H_2O$ (568,7) :

*Calculé* : Th 40,80 ; C 12,67 ; H 3,72 ; OH 2,99 ; Cl 6,23 ; $H_2O$ 15,84

*Trouvé* : Th 40,05 ; C 12,98 ; H 3,87 ; OH 3,07 ; Cl 6,41 ; $H_2O$ 15,47.

Si les substances se dissolvent dans l'eau, la solution devient acide et on peut titrer un équivalent $H^+$. Calculé 0,18% $H^+$, trouvé 0,24% $H^+$.

VII. *2Th(OH)Cl.2GH₄.GH₃.3H₂O*. Procédant d'une façon similaire que pour la substance précédente (VI) et le rapport des partenaires étant de 1Th : $3HGH_4$, il résulte un produit qui contient du chlore et qui a les mêmes propriétés.

On a déterminé par l'analyse :

Th 38,42 ; C 18,48 ; H 3,78 ; OH 4,05 ; Cl 5,06,

d'où il résulte un rapport de combinaison de 2Th : $3HGH_4$ et une composition approximative de $2Th(OH)Cl.GH_3.3H_2O$.

Dissoute dans l'eau, par hydrolyse, la solution devient acide comme la substance VI. On dose 0,17% $H^+$, correspondant environ à deux équivalents $H^+$.

VIII. $2K.Th(OH)_2.ZH_2.7H_2O$. A 200 ml de solution de saccharate acide de potassium 0,05 M on ajoute 170 ml de KOH 0,5 M. On y ajoute goutte à goutte sous agitation 50 ml de solution de $Th(NO_3)_4$ 0,1 M dans HCl 1 N, de façon que le rapport final des composants soit de 1Th : $2KHZH_4$* : 7KOH ($pH > 9$). La solution reste claire et il n'en précipite aucune substance que si l'on ajoute environ 500 ml de méthanol. La substance blanche que l'on obtient est centrifugée, lavée au méthanol et à l'acétone et séchée à l'air. Elle se dissout difficilement dans l'eau.

En procédant de la même façon mais au rapport des partenaires de 1Th : $3KHZH_4$ : 8KOH ($pH > 9$), on obtient la même substance.

$K_2Th(OH)_2.(C_6O_8H_6).7H_2O$(676,5) :

*Calculé* : Th 34,30 ; C 10,65 ; H 3,27 ; OH 5,03 ; K 11,56 ; $H_2O$ 18,60

*Trouvé* : Th 34,49 ; C 10,40 ; H 2,86 ; OH 5,28 ; K 11,85 ; $H_2O$ —

IX. $Th(OH)Cl.ZH_4.3H_2O$. On mélange 50 ml de solution de Th $(NO_3)_4$ 0,1 M dans HCl 1 N et 50 ml de solution d'acide saccharique 0,1 M. En ajoutant 500 ml d'acétone on obtient un précipité floconneux et blanc. La substance séchée se dissout dans les acides dilués.

$Th(OH)Cl.(C_6O_8H_8).3H_2O$ (546,7) :

*Calculé* : Th 42,45 ; C 13,18 ; H 2,76 ; OH 3,11 ; Cl 6,47 ; $H_2O$ 9,88

*Trouvé* : Th 43,22 ; C 12,96 ; H 3,01 ; OH 3,14 ; Cl 6,17 ; $H_2O$ —

Si la substance est dissoute dans de l'eau, la solution devient acide, et on peut titrer un équivalent de $H^+$. Calculé 0,18% $H^+$, trouvé 0,16% $H^+$.

X. $7Th.8H_2ZH_4.xH_2O$. Si l'on mélange les composants au rapport de 1Th : $2H_2ZH_4$, en milieu acide, par addition d'acétone, il se sépare un précipité blanc floconneux. Séchée à l'air, la substance est peu soluble dans l'eau et facilement soluble dans l'acide chlorhydrique dilué.

On a trouvé par analyse :

Th 39,93 ; C 14,00 ; H 3,35 ; Cl 3,50 ; $H_2O$ 14,33

d'où l'on déduit le rapport suivant de combinaison : 7Th : $8H_2ZH_4$. Il contient beacoup d'eau.

---

* $H_2ZH_4 = C_6O_8H_{10}$ = acide saccharique ; $KHZH_4$ = saccharate acide de potassium ; $K_2ZH_4$ = saccharate de potassium ; $ZH_2 = C_6O_8H_6$ ; $ZH_4 = C_6O_8H_8$.

XI. *5Th.6H$_2$ZH$_4$.xH$_2$O.* En procédant comme pour la substance précédente (X), et le rapport des composants étant : 1Th : $3H_2ZH_4$, on obtient un précipité aux propriétés analogues.

On a trouvé :

Th 39,54 ; C 15,85 ; H 3,49 ; Cl 2,50 ; $H_2O$ 13,89

donc le rapport de combinaison : 5Th : $6H_2ZH_4$.

Les substances X et XI dissoutes dans l'eau forment des solutions acides et les ions $H^+$ libérés peuvent être dosés.

Les analyses du thorium, du chlore, du carbone et de l'hydrogène ont été effectuées par les méthodes usuelles, et le dosage du groupe OH, fixé au Th, a été effectué d'après la méthode de la substitution du fluor, donnée par I. V. Tananaev et E. N. Deitchman[20] pour les combinaisons de Be, utilisée aussi par d'autres auteurs pour les combinaisons de Zr[21] et pour celles du Th[4], etc.

Les courbes thermogravimétriques sont représentées dans les figures 1 (gluconates de thorium) et 2 (saccharates de thorium) à côté des courbes de décomposition de l'acide gluconique, respectivement du saccharate acide de potassium. La température monte à raison de 4 à 5° par minute.

L'aspect des courbes de thermolyse prouve que toutes les substances étudiées se décomposent d'une façon similaire et presque continue avec des arrêts insignifiants, sans que l'on puisse préciser la composition des substances résultées devant ces « paliers » fugitifs le long des courbes. Les courbes de thermolyse de l'acide gluconique et du saccharate acide de potassium diffèrent totalement.

En général, sur les courbes s'inscrivent 2–3 inflexions et « paliers », sans présenter toutefois un palier constant pour un intervalle plus grand de température. Toutes les substances commencent à perdre de leur poids à 40–50°, en inscrivant une pente pas trop inclinée. Aux points d'inflexion, marqués à 80–100°, la perte du poids est de 7% environ. Si l'on considère le milieu des premiers « paliers » (à 150–180°), les pertes de poids correspondraient à la quantité d'eau comprise dans la composition des substances respectives.

Par exemple, la substance IV, à 150°, perd environ 12,5% de son poids. Cette substance, chauffée sous vide, sur $P_2O_5$, à 100°, perd 12,35% de son poids, ce qui correspond à $4H_2O$ existants dans la composition de la substance.

De même, la substance VI, au milieu du premier « palier » inscrit sur la courbe à 160°, perd environ 15,5 %. Par chauffage au vide sur $P_2O_5$, à 100°, la perte de poids est de 15,47 %, ce qui correspond à $5H_2O$, faisant partie de la composition de la substance.

---

[20] I. V. Tananaev et E. N. Deitchman, *Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. khim. Nauk*, **6**, 591 (1947).

[21] L. M. Zaïtsev et G. S. Botchikarev, *Zhur. neorg. Khim.*, **7**, 795 (1962).

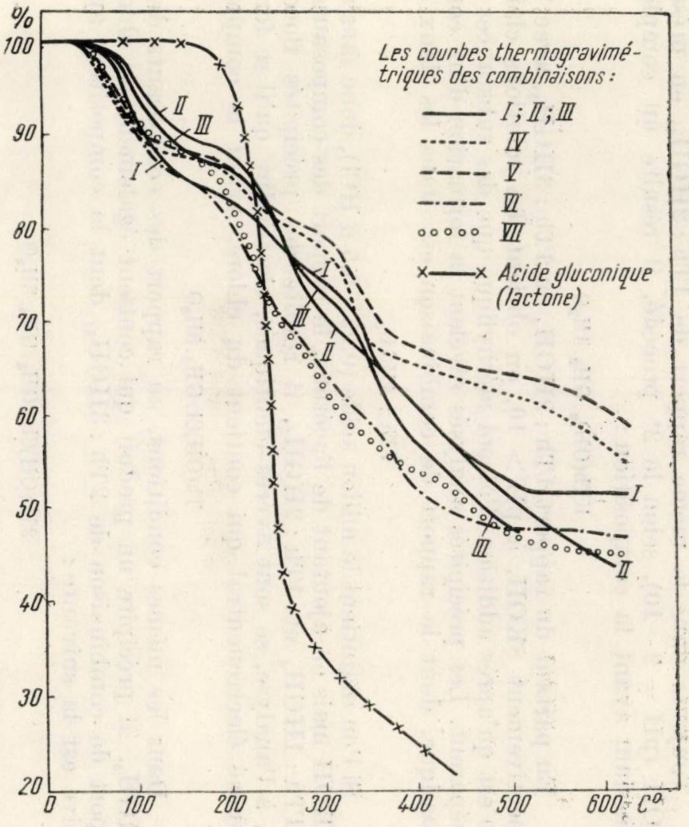

%
100
90
80
70
60
50
40
30
20
0
100
200
300
400
500
600 C°
Les courbes thermogravimétriques des combinaisons :
I ; II ; III
IV
V
VI
VII
Acide gluconique (lactone)
I
II
III

Fig. 1

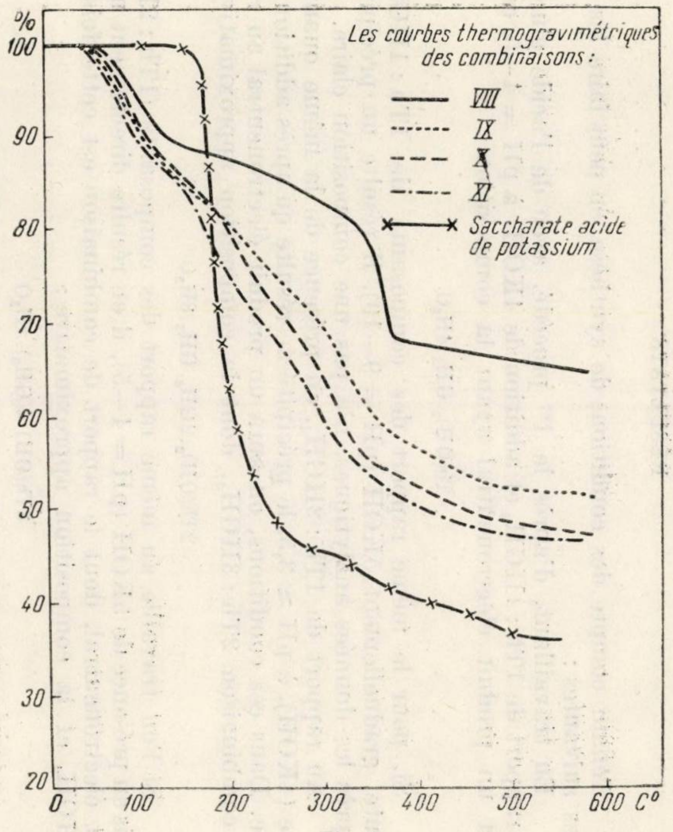

%
100
90
80
70
60
50
40
30
20
0
100
200
300
400
500
600 C°
Les courbes thermogravimétriques des combinaisons :
VIII
IX
X
XI
Saccharate acide de potassium

Fig. 2

## RÉSULTATS

Tenant compte des conditions de synthèse, on peut faire les remarques suivantes :

En travaillant, d'après le 1$^{er}$ procédé, avec de l'acide gluconique au rapport de 1Th : 1HGH$_4$ et addition de 4KOH, à pH = 4—5, on obtenait un produit électroneutral ayant la composition :

$$Th(OH)_2.GH_3.4H_2O \qquad (I)$$

Si, pour le même rapport des composants de 1Th : 1HGH$_4$, on ajoute, graduellement 5KOH (pH = 9—10), il résulte un précipité qui, d'après les données analytiques, n'a pas une composition claire.

Au rapport de 1Th : 2HGH$_4$, en présence de la même quantité de base (4KOH), à pH $\approx$ 3,5, le précipité ne résulte qu'après addition d'acétone. Dans ces conditions, on aura un produit électroneutral au rapport de combinaison 2Th : 3HGH$_4$, dont la composition approximative est :

$$2Th(OH)_2.2GH_4.GH_3.8H_2O \qquad (II)$$

Si l'on travaille au même rapport des composants (1Th : 2HGH$_4$) mais en présence de 5KOH (pH = 4—5), il en résulte directement un produit électroneutral, dont le rapport de combinaison est cette fois 3Th : : 4HGH$_4$ et la composition approximative :

$$3Th(OH).4(GH_3).xH_2O \qquad (III)$$

Toujours dans le même rapport de 1Th : 2HGH$_4$, en présence de 6KOH (pH = 9—10), selon le 2$^e$ procédé, il résulte un complexe de potassium ayant la composition :

$$KTh(OH)_2.GH_2.4H_2O \qquad (IV)$$

En partant du rapport 1Th : 2HGH$_4$ ou 1Th : 3HGH$_4$, avec 7KOH, respectivement 8KOH, à pH > 10, on obtient des solutions claires, et ce n'est qu'après addition d'alcool méthylique que des substances solides se séparent. Les précipités analysés révèlent la formation d'un complexe potassique, dont le rapport de combinaison est dans les deux cas de

$$3Th : 4HGH_4 \qquad (V)$$

Si l'on maintient le milieu acide (0,25—0,5 n HCl), donc sans ajouter du KOH mais en ajoutant de l'acétone, le rapport des composants étant de 1Th : 1HGH$_4$ et 1Th : 2HGH$_4$, il résulte des précipités floconneux qui, à l'analyse, se sont avérés identiques, c'est-à-dire qu'il se forme un composé électroneutral qui contient du chlore, ayant la composition :

$$Th(OH)Cl.GH_3.5H_2O \qquad (VI)$$

Dans les mêmes conditions, au rapport des composants de 1Th : : 3HGH$_4$, il précipite un produit qui contient également du chlore, au rapport de combinaison de 2Th : 3HGH$_4$, dont la composition approximative est la suivante :

$$2Th(OH)Cl.2GH_4.GH_3.3H_2O \qquad (VII)$$

Dans l'étude potentiométrique mentionnée,[17] on a constaté qu'à l'addition de 4 ou 5 équivalents de KOH pour 1 Th, quand ils se trouvent dans le rapport de 1Th : $1HGH_4$ ou de 1Th : $2HGH_4$, des précipités se forment, que l'on suppose être des composés électroneutraux, ce qui a été prouvé par la séparation des complexes I, II, III.

Pour l'acide saccharique on a travaillé soit en milieu exclusivement acide de 0,25—0,5 n HCl (3e procédé), soit en milieu fortement basique à $pH > 10$ (2e procédé).

Au rapport 1Th : $1KHZH_4$ et 6KOH (selon le 2e procédé), il résulte un précipité gélatineux qui, très probablement, est rendu impur par l'hydroxyde de thorium et le KOH adsorbé ; les analyses ne permettent pas d'en déceler la composition nette.

Dans le cas du rapport de 1Th : $2KHZH_4$ et de 1Th : $3KHZH_4$, avec 7KOH ($pH \approx 11$), respectivement 8KOH ($pH \approx 11$), on obtient des solutions claires d'où il ne précipite une substance qu'après addition d'alcool méthylique. Dans les deux cas, une combinaison dipotassique se sépare ayant la composition :

$$2K.Th(OH)_2.ZH_2.7H_2O \qquad \text{(VIII)}$$

En travaillant en milieu acide, au rapport de 1Th : $1H_2ZH_4$, sans addition de KOH, mais en ajoutant de l'acétone, il se sépare un produit neutral qui contient du chlore et qui a la composition suivante :

$$Th(OH)Cl.ZH_4.3H_2O \qquad \text{(IX)}$$

En ajoutant de l'acétone au mélange de 1Th : $2H_2ZH_4$ en milieu acide, un polymère se sépare au rapport de combinaison de

$$7Th : 8H_2ZH_4 \qquad \text{(X)}$$

Dans les mêmes conditions, quand le mélange contient 1 Th : $3H_2ZH_4$, il se sépare un polymère de la forme

$$5Th : 6H_2ZH_4 \qquad \text{(XI)}$$

Les complexes X et XI contiennent aussi du chlore, mais moins que 1Cl : 1 Th.

Toutes les substances séparées sont blanches. Les complexes obtenus en milieu acide ont un aspect floconneux, ils sont très friables et possèdent, le fait étant qualitativement constaté, un poids spécifique plus petit que les produits gélatineux séparés dans le milieu alcalin. A l'état sec ceux-ci ont un aspect vitreux, ils sont beaucoup plus durs et leur poids spécifique est plus grand.

Les produits avec de l'acide gluconique synthétisés en milieu acide sont facilement solubles dans l'eau. Ceux qui ont été synthétisés en milieu alcalin sont pratiquement insolubles dans l'eau, mais ils sont solubles dans les acides dilués.

Pour les produits avec de l'acide saccharique cette propriété se manifeste inversement, c'est-à-dire que les produits séparés d'un milieu acide sont peu solubles dans l'eau, tandis que les complexes séparés d'un milieu basique sont facilement solubles dans l'eau.

On remarque que les complexes contiennent du chlore lorsque les produits se séparent d'un milieu acide avec de l'acétone, en général 1Cl : 1Th ou bien moins de chlore que de thorium.

## CONSIDÉRATIONS SUR LES MÉCANISMES DE RÉACTION ET SUR LA STRUCTURE DES COMBINAISONS OBTENUES

Le fait est connu et étudié par différents auteurs que, de l'interaction d'un ion métallique polyvalent avec des hydroxyacides, peuvent résulter des combinaisons chélatiques, des hydroxy-complexes ou des chélato-hydroxy-complexes. Les mêmes phénomènes ont lieu aussi pour la réaction du Th (IV) avec de l'acide gluconique.

D'après les conditions de synthèse, on peut remplacer aussi bien les hydrogènes carboxyliques que les hydrogènes hydroxyliques : il s'ensuit en même temps ou successivement une hydrolyse partielle 1—4.

En nous fondant sur ces conclusions connues, nous faisons dans ce qui suit quelques considérations sur le mécanisme de réaction et sur la structure la plus probable des combinaisons que nous avons obtenues.

On est parti de solutions acides de Th (IV) que l'on a mélangées avec des solutions d'acide gluconique ou saccharique ; puis on a ajouté un nombre d'équivalents de KOH afin de neutraliser d'abord l'acide libre et d'établir ensuite une certaine valeur du pH de la solution, comme dans le cas des titrages potentiométriques.[17]

Dans le cas de la combinaison (I) $Th(OH)_2 . GH_3 . 4H_2O$ a lieu tout d'abord la réaction :

(1) $$Th^{4+} + HGH_4 \rightleftarrows [ThGH_4]^{3+} + H^+ \quad (pH = 2{,}3)$$

L'hydrogène libéré du groupe carboxylique est neutralisé par le premier équivalent de base. En continuant à ajouter du KOH, les réactions suivantes peuvent avoir lieu :

(2) $$[ThGH_4]^{3+} + OH^- \rightleftarrows [ThGH_3]^+ + H_2O \quad (pH = 2{,}6)$$

(3) $$[ThGH_3]^{2+} + OH^- \rightleftarrows [ThGH_2]^+ + H_2O \quad (pH = 3{,}1)$$

(4) $$[ThGH_2]^+ + OH^- \rightleftarrows [ThGH]^\circ + H_2O \quad (pH = 4{,}2 - 4{,}3)$$

Mais, à la suite des réactions (1) et (2), au lieu des réactions (3) et (4), ont lieu plutôt les réactions d'hydrolyse suivantes

(3′) $$[ThGH_3]^{2+} + OH^- \rightleftarrows [ThGH_3(OH)]^+ \quad (pH = 3{,}1)$$

(4′) $$[ThGh_3(OH)]^+ + OH^- \rightleftarrows [ThGH_3(OH)_2]^\circ \quad (pH = 4{,}2-4{,}3)$$

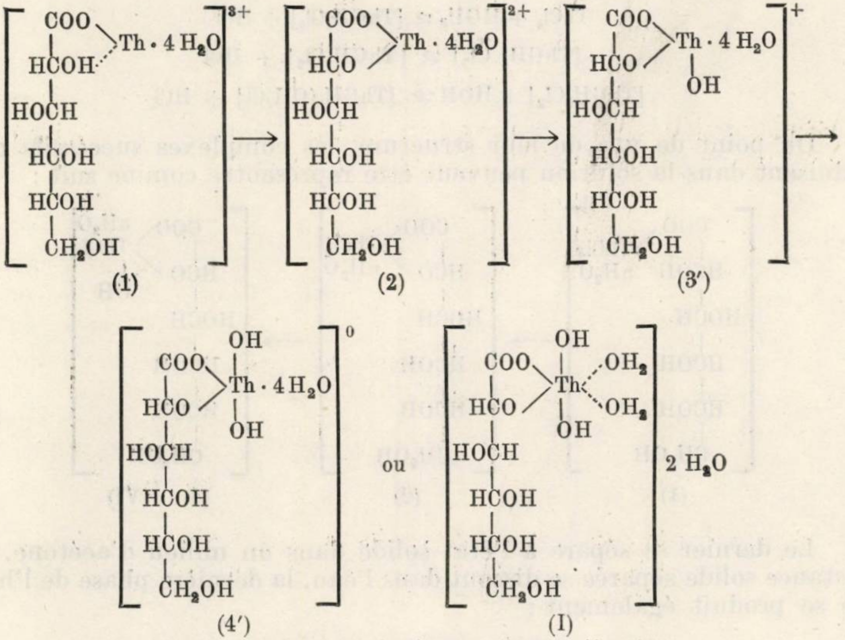
ou bien, encore, cette hydrolyse se produit seulement après la réaction (3), et à la place de la réaction (4) il se produit la réaction suivante :

(4″) $$[ThGH_2]^+ + OH^- \rightleftarrows [ThGH_2(OH)]^\circ \quad (pH = 4{,}2-4{,}3)$$

Etant donné qu'on a déterminé 2HO : 1Th pour la substance solide séparée par l'action KF, il résulte que la succession la plus probable des réactions est :

$$(1) \rightarrow (2) \rightarrow (3') \rightarrow (4')$$

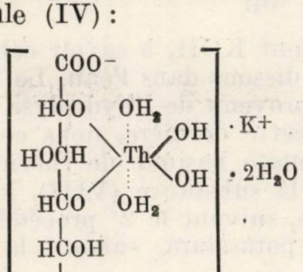
Tenant compte que le nombre de coordination du thorium peut être 6 ou 8, on pourrait représenter la structure des substances dans la succession de leurs réactions ci-dessus, de la manière suivante :


COO
Th · 4 H₂O
HCOH
HOCH
HCOH
HCOH
CH₂OH
3+
(1)
HCO
2+
(2)
OH
+
(3′)
0
(4′)
ou
OH₂
2 H₂O
(I)

Pour synthétiser le complexe (IV), la solution alcaline contient du gluconate de potassium et suffisamment de KOH en excès, de façon qu'en ajoutant toute la solution de thorium, le pH final soit > 9. La réaction globale qui se produit peut être représentée de la façon suivante :

(5) $$\mathrm{ThCl_4 + KGH_4 + 4\,KOH \rightleftarrows K[ThGH_2(OH)_2] + 2H_2O + 4KCl}$$

Le thorium est d'abord chélatisé aux groupes alcooliques $\alpha$ et $\gamma$, labilisés par le milieu alcalin, formant un cycle de 6 atomes ; puis se produit l'hydrolyse, d'où résulte un chélato-hydroxycomplexe. La structure du complexe de la composition $\mathrm{KTh\,(OH)_2.GH_2.4H_2O}$ peut être représentée par la formule (IV) :


COO⁻
HCO
OH₂
OH
· K⁺
HOCH
Th
OH
· 2H₂O
HCO
OH₂
HCOH
CH₂OH

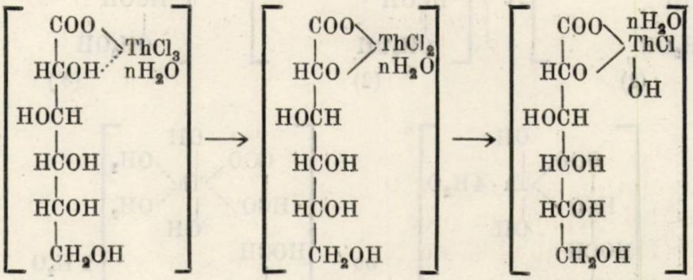
Pour le complexe (VI), ayant la composition $Th(OH)Cl.GH_3.5H_2O$, séparé d'un milieu acide ($\approx 0,5$ n HCl) en ajoutant de l'acétone, les réactions successives sont les suivantes :

(1) $$ThCl_4 + HGH_4 \rightleftarrows [ThGH_4Cl_3] + HCl$$

(2) $$[ThGH_4.Cl_3] \rightleftarrows [ThGH_3Cl_2] + HCl$$

(3) $$[ThGH_3Cl_2] + HOH \rightleftarrows [ThGH_3(OH)Cl] + HCl$$

Du point de vue de leur structure, les complexes successifs qui se produisent dans la solution peuvent être représentés comme suit :



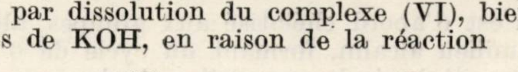
(1) (2) (3) (VI)

Le dernier se sépare à l'état solide dans un milieu d'acétone. Si la substance solide séparée se dissout dans l'eau, la dernière phase de l'hydrolyse se produit également :

(4) $$[ThGH_3(OH)Cl] + HOH \rightleftarrows [ThGH_3(OH)_2] + HCl$$

Le chélate basique de la forme (I), étant en petite quantité, reste dans la solution, tandis que HCl, respectivement l'ion d'hydrogène mis en liberté, peut être dosé, en consommant un équivalent de KOH.

Lorsqu'on dose les groupes OH liés au thorium conformément aux réactions (3) et (4), en ajoutant KF à la solution aqueuse du chélate basique, obtenu par dissolution du complexe (VI), bien qu'il en résulte deux équivalents de KOH, en raison de la réaction



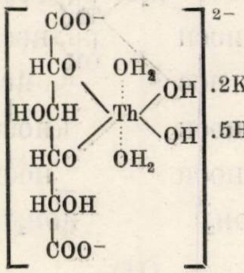
$$\left(\right)Th(OH)_2 + 2KF \longrightarrow \left(\right)ThF_2 + 2\,KOH,$$

on titre un seul équivalent KOH, à savoir celui qui est attaché au complexe (VI) avant d'être dissous dans l'eau. Le deuxième équivalent KOH est neutralisé par HCl provenu de l'hydrolyse de la substance, à la suite de la réaction (4). Par cette dernière, nous considérons que la structure de l'hydroxychlorogluconate basique de thorium (VI) est claire.

A la synthèse de la substance (VIII), lorsqu'on travaille avec du saccharate de potassium, suivant le 2ᵉ procédé, il résulte un dihydroxythorium saccharate de potassium, suivant la réaction globale :

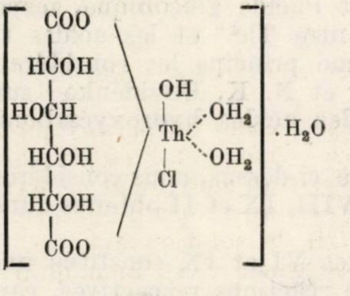
$$ThCl_4 + K_2ZH_4 + 4KOH \rightleftarrows K_2[Th(OH)_2ZH_2] + 2H_2O + 4KCl$$

Le complexe résulté de la sorte, à la composition $K_2Th(OH)_2.ZH_2.7H_2O$, a la structure (VIII) semblable à celle du gluconate respectif (IV), soit :

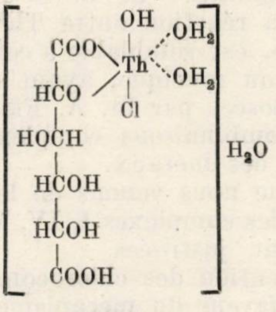


(VIII)

De la solution acide ($\approx$ 0,5 n HCl) des composants, en ajoutant de l'acétone il se sépare un produit dont la composition est $Th(OH)Cl.ZH_4.3H_2O$ (IX) semblable au chlorogluconate respectif (VI). Les réactions successives se produisent de façon analogue, et la structure du complexe (IX) peut être représentée comme suit :



ou

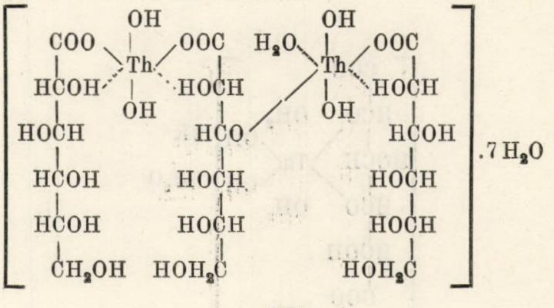


(IX) (IX')

Conformément aux propriétés de la substance, la formule IX est préférable à la formule (IX'), car à la dissolution dans l'eau on titre un seul équivalent d'ions d'hydrogène, comme dans le cas de l'hydroxychlorogluconate (VI), résulté par la dernière phase d'hydrolyse, quand à la place du chlore il se substitue dans le complexe un groupe OH. Si la structure du complexe était (IX'), alors on devrait doser deux équivalents $H^+$, l'un provenant du $-COOH$ final, et l'autre de l'hydrolyse du chlore lié au thorium.

Les structures des composés II, III, V, VII, X et XI sont difficiles à établir ; ce n'est que pour le complexe II, à la composition

$2Th(OH)_2.2GH_4.GH_3.8H_2O$, que l'on peut supposer la structure suivante comme la plus probable :



(II)

sans pouvoir être sûrs, surtout du lien entre la deuxième et la troisième molécule d'acide gluconique.

On suppose une structure similaire aussi pour le complexe (VII), qui contient du chlore et qui possède la composition approximative $2Th(OH)Cl.2GH_4.GH_3 . 3H_2O$, où, par rapport à (II) un des OH de chaque atome de Th est remplacé par un atome de Cl.

En comparant les résultats que nous avons obtenus avec ceux de O. E. Zviaguintsev et L. G. Hromenkov, [4] on constate que le mécanisme de la réaction entre $Th^{4+}$ et l'acide gluconique, respectivement saccharique, est semblable à celui entre $Th^{4+}$ et les acides trihydroxyglutarique ou mucique, ayant comme principe les considérations théoriques proposées par Ia. A. Fialkov et N. K. Davidenko [1] sur la structure des combinaisons complexes des acides hydroxycarboniques avec les cations des métaux.

Comme nous venons de le dire ci-dessus, nous considérons que les structures des complexes I, IV, VI, VIII, IX et II obtenus dans le travail présent sont justifiées.

L'obtention des chlorocomplexes VI et IX constitue une nouvelle preuve en faveur du mécanisme des réactions respectives, car ils représentent les produits intermédiaires, correspondant, par exemple, à la réaction (3′) qui a lieu à l'obtention du complexe I, comme dans le cas de tous les autres complexes synthétisés.

Le fait que dans les conditions dans lesquelles nous avons travaillé, par synthèses répétées, nous n'avons obtenu aucun complexe au rapport de combinaison 1 Th : 2 acide gluconique ou 1 Th : 2 acide saccharique, réclame de nouvelles recherches.

L'obtention des complexes II, III, V, VII, X et XI, où le rapport de combinaison $2Th : 3HGH_4$ ou $3Th : 4HGH_4$ (pour l'acide gluconique) et $5Th : 6H_2ZH_4$ ou $7Th : 8H_2ZH_4$ (pour l'acide saccharique), souligne la propriété du thorium de donner des produits polymères même en solutions acides. En attendant, nous n'avons pas pu élucider la structure de ces polymères.

Revue Roumaine de Chimie, 9, 411—424 (1964)

Revue Roumaine de Chimie, 9, 425—431 (1964)

# PHENOTHIAZONES

## X. DERIVATIVES OF 1,2-DIHYDRO-3H-PHENOTHIAZINE : UNDECACHLORO-1,2-DIHYDRO-3H-PHENOTHIAZINE

CORNEL BODEA and IOAN SILBERG

Institute of Chemistry, Cluj — Branch of the Academy of the Rumanian People's Republic

*Received, April 9, 1964*

By exhaustive chlorination of phenothiazine in dry nitrobenzene, the title compound is obtained, as a first representative of 1,2-dihydro-3H-phenothiazines—a new type of hydrophenothiazines. By physical, chemical and radiochemical methods it is demonstrated that the substance possesses the structure III. The relationship between III and the 3H-phenothiazines is illustrated by its conversion into heptachlorophenothiazone, VII.

It has been shown in our previous works that 1, 3, 7, 9-tetrachloro-[1] and 1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9-octachloro-phenothiazine (I),[2] are obtained in good yields by chlorination of phenothiazine in dry nitrobenzene. If a suspension of I in dry nitrobenzene is subjected to prolonged action of chlorine at room temperature, I is converted into a yellow, crystalline, more highly halogenated product [2]; its elementary composition corresponds to the formula $C_{12}Cl_{11}NS$. The same compound is obtained in smaller yield by prolonged chlorination of I in acetic anhydride.

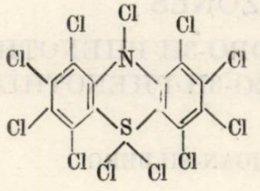
Many properties of this product are quite different from those of the highly halogenated derivatives of phenothiazine reported until now. It is soluble in most common unpolar solvents, as benzene, carbon tetrachloride, etc., but shows little or no solubility in polar solvents; this feature and the colour of the substance are both indicating that the compound is not ionic in nature. An interesting behaviour is the elimination of three atoms of chlorine by thermal decomposition.[3] Inasmuch as it is easy to show that the product of thermal decomposition conserves the phenothiazine nucleus, one may admit that the highly halogenated compound is undecachlorophenothiazine, for which two types of structures may be considered. The former assumes the locating at nitrogen and/or sulphur of the newly entered atoms of chlorine as in formula II[3]; the latter corresponds to chlorinated derivatives of hydrophenothiazines, exemplified by structure III.

---

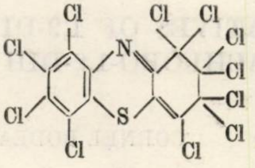
[1] C. Bodea and M. Răileanu, *Liebigs Ann. Chem.*, **620**, 88 (1959).

[2] C. Bodea, M. Terdic and I. Silberg, *Liebigs Ann. Chem.* (in the press).

[3] C. Bodea and I. Silberg, *Nature*, **198**, 883 (1963); C. Bodea and I. Silberg, *Rev. Roumaine Chim.*, **9** (1964) (in the press).



II

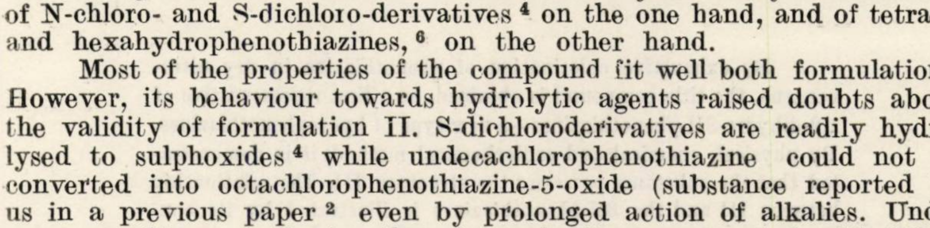


III

The taking into account of both formulations is justified by the existence of N-chloro- and S-dichloro-derivatives[4] on the one hand, and of tetra-[5] and hexahydrophenothiazines,[6] on the other hand.

Most of the properties of the compound fit well both formulations. However, its behaviour towards hydrolytic agents raised doubts about the validity of formulation II. S-dichloroderivatives are readily hydrolysed to sulphoxides[4] while undecachlorophenothiazine could not be converted into octachlorophenothiazine-5-oxide (substance reported by us in a previous paper[2] even by prolonged action of alkalies. Under severe conditions (refluxing three hours in dioxan saturated with KOH) undefinite mixtures of decomposition products are formed. Although the advanced chlorination of the heterocycle could explain some anomalies in the chemical behaviour of compound II as compared to the classical S-dichloro- und N-chloroderivatives, its resistance against hydrolysis put forward the necessity of taking into account the formulations with all atoms of chlorine attached to carbon.

In order to decide between the two types of formulations, a sample of I uniformly labelled with $Cl^{36}$ was prepared (Ia). On treating with common chlorine it yielded undecachlorophenothiazine (IIa or IIIa).



IIa Ia IIIa

The chlorine emanated by thermal decomposition from this undecachlorophenothiazine was allowed to react with silver nitrate, and the resulted silver chloride displayed a marked radioactivity (see Table 1) thus ruling out the formulations of the type IIa, respectively II.

---

[4] HOUBEN-WEYL, "Methoden der Organischen Chemie", IVth edition, Vol. V/3, p. 796; Vol. IX, p. 216, Georg Thieme Verlag, Stuttgart.

[5] KIICHI FUJII, *Yakugaku Zasshi*, **77**, 352 (1957); *Chem. Abstr.*, **51**, 12101 (1957).

[6] O. HROMATKA, J. AUGL, M. VAKULNY and H. PETROUSEK, *Monatsh.*, **89**, 517 (1958).

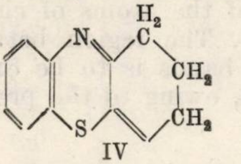
*Table 1*

| Sample | Activity (imp/min.) |
|---|---|
| Background 1 | 42±11* |
| Octachlorophenothiazine-$Cl^{36}$ (Ia) | 2435±12 |
| Background 2 | 36± 6 |
| Undecachlorophenothiazine-$Cl^{36}$ (IIIa) | 990±20 |
| Background 3 | 36± 3 |
| Silver chloride-$Cl^{36}$ | 377±28 |
| Background 4 | 35± 5 |

* The errors indicated are Student's $\varepsilon_\alpha$ for $\alpha = 99\%$ and $n = 10$.

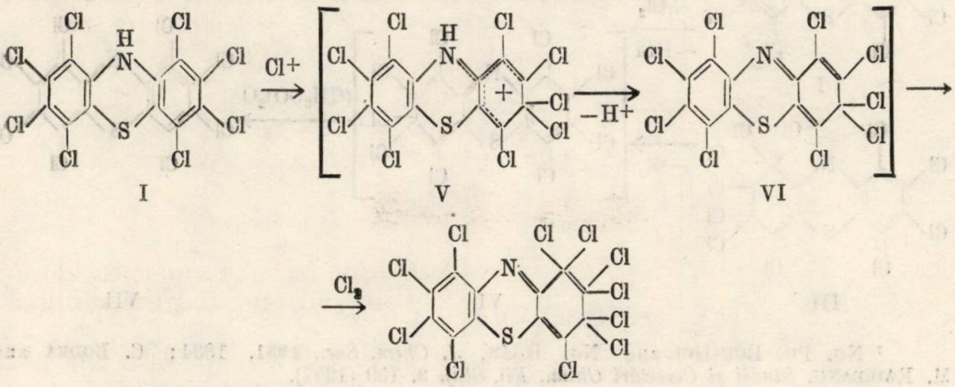
The locating of chlorine at carbon atoms is supported also by the behaviour of III towards $AgNO_3$, when the mobility of more than three atoms of chlorine pro mole is observed. Another strong argument is the fact that by chlorination of octabromophenothiazine and by thermal decomposition of the resulted undecahaloderivative three atoms of bromine are eliminated, as will be shown in another paper.

From these facts we conclude that the product with 11 atomes of chlorine is *1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 6, 7, 8, 9-undecachloro-1, 2-dihydro-3H-phenothiazine*, III, thus being a derivative of a new type of hydrogenated phenothiazine, namely of 1, 2-dihydro-3H-phenothiazine, IV.



IV

This formulation is not only the best corresponding with the mentioned behaviour and the colour of the substance, but it also enabled us to put forward a mecanism for its formation :

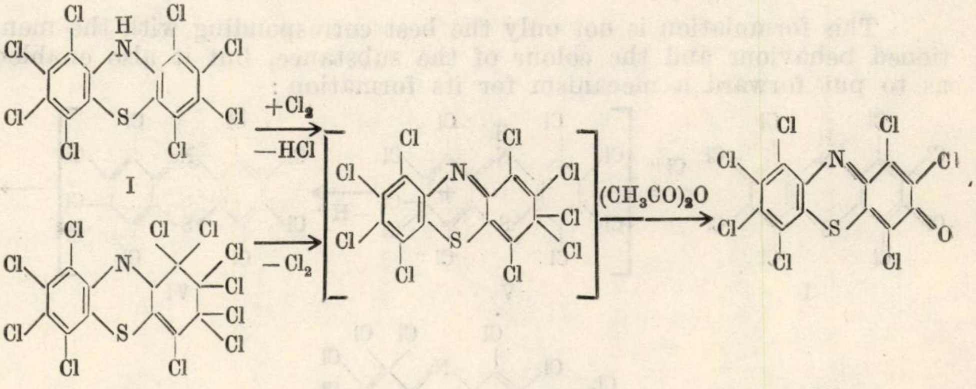


The proposed mechanism is based on the electrophilic attack at $C_3$ typical for phenothiazines[7] and the isolated double-bond character of the $C_1 = C_2$ bond in 3H-phenothiazines.[8]

Taking into account the ease of the conversion of III into heptachloro-3H-phenothiazine-3-one (heptachlorophenothiazone), VII, as well as the mechanism of its formation, we denominated III a derivative of 1,2-dihydro-3H-phenothiazine and not of 2,3-dihydro-1H-phenothiazine.

According with the formulation III, the perchlorinated ring tends to restore its aromatic structure. Thus, when treated with phenylhydrazine in benzene, or ethanol in nitrobenzene, III is converted into I. The reaction with phenylhydrazine can be successfully used to prepare very pure I.

Supplimentary information about the structure of III is provided by the examination of its spectra. In the UV-spectrum in heptane a band is found at $\lambda_{max}$ 228 mμ ($\varepsilon = 21.900$) in accordance with the presence of only one benzenoid ring in the molecule. Another very broad band with $\lambda_{max} = 340$ mμ ($\varepsilon = 9.300$) which is extended up to about 460 mμ explains the yellow colour of the substance. The IR-spectra of I and III reflect, as expected, the differences between the two structures. As a general feature, the spectrum of III shows a greater number of bands than that of I, owing to the pronounced disymmetry of III. The characteristic band of NH valence-vibration which appears in the spectrum of I at 3374 $cm^{-1}$ is missing in the spectrum of III. Both these spectra show an intense band at 800–810 $cm^{-1}$, which may be assigned to the C–Cl valence vibration of the atoms of chlorine located in the benzenoid ring and position 4. The region between 700–850 $cm^{-1}$ where the appearance of C–Cl bands is to be expected, has very different shapes in the two spectra, owing to the presence of $CCl_2$ groups in III, which are missing in I.



I

III

VI

VII

---

[7] Ng. Ph. Buu-Hoï and Ng. Hoán, *J. Chem. Soc.*, **1951**, 1834; C. Bodea and M. Răileanu, *Studii și Cercetări Chim., Fil. Cluj*, **9**, 159 (1957).

[8] C. Bodea and I. Silberg, *Rev. Roumaine Chim.* **9** (1964) (in the press).

An interesting chemical property of III is its capacity to be almost quantitatively converted by hot acetic anhydride into 1, 2, 4, 6, 7, 8, 9-heptachlorophenothiazone-3, VII, described by us in a previous work .[2] This reaction occurs through the intermediate formation of the very reactive, until now not isolated nonachloro-3H-phenothiazine, VI; this is confirmed by the transformation of I into VII under the action of chlorine in boiling acetic anhydride. This interpretation is supported by the fact that the formation of phenothiazones as by-products is a general feature, when electrophilic substitution, *e.g.* nitration [9] occurs in oxygen-containing solvents.

The possibility of developing this reaction as a method for the preparation of other phenothiazones will be discussed elsewhere. Compound III may be also converted into VII by the prolonged action of hydrogen peroxide in tetrahydrofuran at room temperature. No formation of sulphoxide was observed neither in this case, nor under the action of other oxidizing agents. Preliminary investigations show that III may serve as a chlorinating agent.

## EXPERIMENTAL

Al m.p.s. are uncorrected.

*1,1,2,2,3,3,4,6,7,8,9-undecachloro-1,2-dihydro-3H-phenothiazine* (III) — 20 g phenothiazine suspended in 200 ml nitrobenzene dried on $Na_2SO_4$ sicc are chlorinated under the conditions described for the preparation of I,[2] using a cylindrical vessel provided with a coaxial tube descending until the bottom for the introduction of chlorine, taking care to avoid the contact with atmospheric humidity. After the formation of the suspension of I, the chlorination is continued with a very small chlorine flow for 5 to 6 hours, with intermittent stirring. The mixture is kept overnight under chlorine. The chlorination is continued in this manner for additional 48 hours. The crystalline yellow precipitate is filtered, washed with ethanol and dried at 100°. The yield is 41 g. Another portion of 2 g is obtained by adding a double volume of ethanol to the nitrobenzene filtrate. The overall yield is 73% of the theoretical, the substance being pure enough for preparative purposes.

To eliminate the traces of nitrobenzene, the product is dissolved in boiling benzene (10 ml for 1 g III), hot filtered and the filtrate added to a double volume of ethanol. After 30 min. standing, the deep-yellow crystalline precipitate (rombic plates) is filtered. M.p. (decomp.) quickly heated 215°. By lent heating the yellow colour turns dark green, at 175—180° and melting occurs at 375°.[3]

$C_{12}Cl_{11}NS$ (580.2) *Calcd*: Cl 67.21; N 2.42; S 5.53
*Found*: Cl 67.39; N 2.51; S 5.67

*The determination of mobile chlorine* — 1 g III (exactly weighted) is solved at room temperature in 300 ml benzene-ethanol (1:1) and treated with 3 g finely powdered $AgNO_3$. An abundant precipitate of AgCl is immediately formed. After 5 minutes the precipitate is filtered, washed with benzene, ethanol and water, then dissolved on the filter with $NH_4OH$ conc. The ammoniacal solution is acidulated with $HNO_3$, the AgCl formed is filtered, washed with water and ethanol and dried at 120°.

---

[9] C. BODEA and M. RĂILEANU, *Liebigs Ann. Chem.*, **614**, 171 (1958).

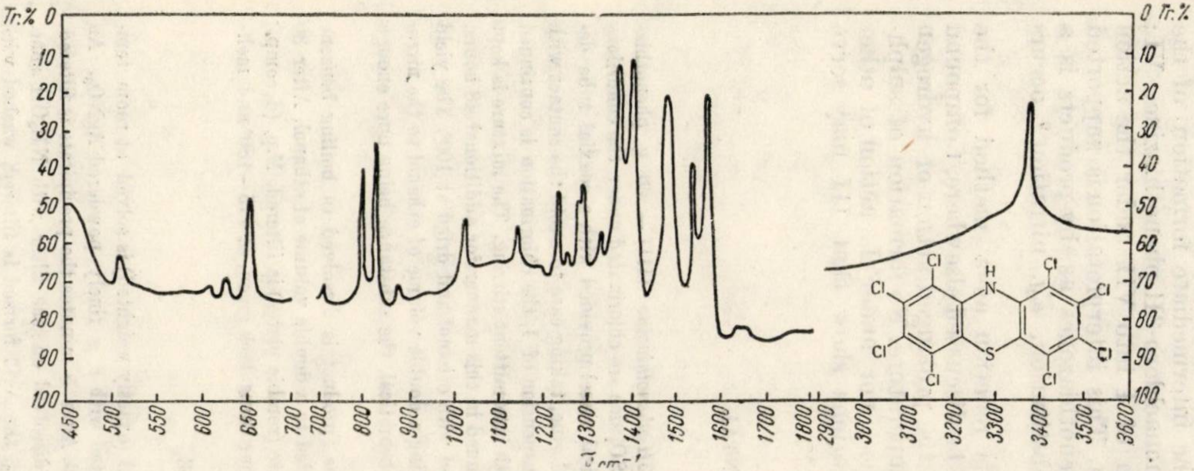

Tr.%
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
0 Tr.%
450
500
550
600
650
700
700
800
900
1000
1100
1200
1300
1400
1500
1600
1700
1800
2900
3000
3100
3200
3300
3400
3500
3600
$\tilde{\nu}$ cm$^{-1}$
H
N
S
Cl

Fig. 1

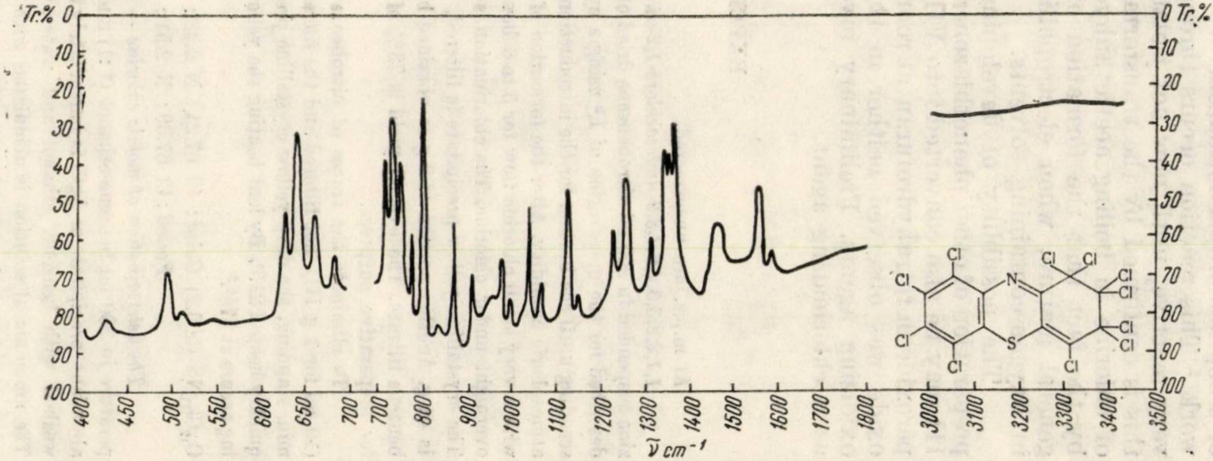

Tr.%
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
0 Tr.%
400
450
500
550
600
650
700
700
800
900
1000
1100
1200
1300
1400
1500
1600
1700
1800
3000
3100
3200
3300
3400
3500
$\tilde{\nu}$ cm$^{-1}$
N
S
Cl

Fig. 2

Sample weight 1.0638 g.

Obtained 0.9030 g AgCl corresponding to 3.4 chlorine/mole.

The prolongation of the interaction between $AgNO_3$ and III at room temperature, or the keeping of the mixture at 80° increases the amount of AgCl.

0.5 g I and 2 g $AgNO_3$, both finely powdered, suspended in 200 ml toluen-ethanol (1 : 1) and boiled 6 hours yielded no AgCl, although a sufficient amount of I was dissolved under these conditions.

## *Conversion of III into I*

a) *By phenylhydrazine* — 1 g III is dissolved in 50 ml hot benzene and treated after cooling with 1 ml phenylhydrazine. The colour of the solution turns light yellow and the appearance of a crystalline precipitate (fine needles) is observed, followed by emanation of nitrogen. The mixture is warmed gently to definitize the reaction, which is finished when the emanation of gas is no more observed. After pouring into 100 ml 75% ethanol, the precipitate is filtered, washed with ethanol and water. Grayish needles of I, m.p. 340° are obtained in almost quantitative yield. After recrystallization from *o*-dichloro-benzene m.p. 345—346°.

b) *By ethanol* — 0.5 g III are dissolved in 100 ml nitrobenzene and treated with 1 ml ethanol. After 24 hours standing at room temperature the fine silky needles formed are filtered; m.p. 338°.

## *1,2,4,6,7,8,9-Heptachloro-phenothiazone-3 (VII)*

a) *By the action of acetic anhydride on III*—2 g III are suspended in 25 ml acetic anhydride and refluxed 30 min. The yellow crystals of III are gradually replaced by long brick-red needles. After cooling, the precipitate is filtered, washed with $CH_3COOH$ conc., and dried at 120°. The yield is 1.2 g VII m.p. 320—321°. Recrystallization from *o*-dichloro-benzene does not modify the m.p.

The IR-spectrum is identical with that of an authentical sample of VII.

b) *By the action of $H_2O_2$ on III*—0.2 g III dissolved in 50 ml tetrahydrofurane are treated with 2 ml $H_2O_2$ 30%. After standing for a week at room temperature, the brown-red needles are filtered, m.p. 318—319°; IR-spectrum identical with that of an authentical sample of VII.

c) *By the action of chlorine on I in acetic anhydride* — chlorine is bubbled 6 hours into a boiling suspension of 0.5 g finely powdered I in 25 ml acetic anhydride. The precipitate filtered after cooling melts at 320°; VII, in nearly quantitative yield.

*Instruments.* For activity determinations in the experiments with labelled chlorine a GM (β) type MST-17 detector tube associated with a VSP Type 1959 counter was used. (The activities given in Table 1 are the ones for infinite layer, measured so as to get comparable values). The IR spectra were recorded in KBr-pellets using a Carl Zeiss Jena Type UR-10 double-beam spectrophotometer. For the recording of UV- and Visible-spectra an Universal-Spectrophotometer Carl Zeiss Jena Type VSU-1 was used.

*Acknowledgments* — Acknowledgment is expressed to Professor Dr. R. Ripan, member of the Academy of the R.P.R., and the staff of the Radiochemical Laboratory of the Institute, for the facilities of the experiments with $^{36}Cl$.

Sample weight 1.0085 g.

Obtained 0.3[illegible]0 g AgCl corresponding to 3.4 chlorine [illegible].

The prolongation of the interaction between $Ag_2O$ and III at room temperature, or the keeping of the mixture at [illegible] increases the amount of AgCl.

0.5 g I and 3 g $AgNO_3$, both finely powdered, suspended in 200 ml toluene-ethanol (1 : 1) and boiled 6 hours yielded no AgCl, although a sufficient amount of I was dissolved under these conditions.

### Conversion of III into I

a) *By phenylhydrazine.* — 1 g III is dissolved in 50 ml hot benzene and treated after cooling with 1 ml phenylhydrazine. The colour of the solution turns light yellow and the appearance of a crystalline precipitate (fine needles) is observed, followed by evolution of nitrogen. The mixture is warmed gently to neutralize the reaction, which is finished when the evolution of gas is no more observed. After pouring into 100 ml 15% ethanol, the precipitate is filtered, washed with ethanol and water. Orange needles of I, m.p. 3[illegible] are obtained in almost quantitative yield. After recrystallization from o-dichloro-benzene m.p. [illegible]–340°.

b) *By ethanol.* — 0.5 g III is dissolved in 100 ml o-dichlorobenzene and treated with 1 ml ethanol. After 24 hours standing at room temperature the fine, silky needles formed are filtered: m.p. 338°.

### 1,2,4,6,7,8,9-Heptachloro-phenothiazone-3 (VII)

a) *By the action of acetic anhydride on III.* — 2 g III are suspended in 25 ml acetic anhydride and refluxed 30 min. The yellow crystals of III are gradually replaced by long, brick-red needles. After cooling, the precipitate is filtered, washed with $CH_3COOH$ [illegible] and dried at 120°. The yield is 1.2 g VII m.p. 320–321°. Recrystallization from o-dichlorobenzene does not modify the m.p.

The IR-spectrum is identical with that of an authentical sample of VII.

b) *By the action of $H_2O_2$ on III.* — 0.2 g III dissolved in 50 ml tetrahydrofurane are treated with 2 ml $H_2O_2$ 30%. After standing for a week at room temperature, the brown-red needles are filtered, m.p. 318–320°; IR-spectrum identical with that of an authentical sample of VII.

c) *By the action of chlorine on I in acetic anhydride.* — Chlorine is bubbled 6 hours into a boiling suspension of 0.5 g finely powdered I in 50 ml acetic anhydride. The precipitate formed after cooling melts at [illegible]; VII, in nearly quantitative yield.

*Instruments.* For activity determinations in the experiments with labelled chlorine a GM [illegible] type [illegible] detector tube associated with a VEB Type 1060 counter was used. The activities given in Table 1 are the ones for infinite layer, recalculated so as to get comparable values. The IR spectra were recorded in KBr-pellets using a Carl Zeiss Jena Type UR-10 double beam spectrophotometer. For the recording of UV- and Visible-spectra an Universal-Spectrophotometer Carl Zeiss Jena Type VSU-1 was used.

*Acknowledgements.* — Acknowledgement is expressed to Professor Dr. [illegible], member of the Academy of the R.P.R., and the staff of the Radio-chemical Laboratory of the Institute, for the facilities of the experimenting with $^{36}Cl$.

Revue Roumaine de Chimie, 9, 435—440 (1964)

# ÜBER HETEROORGANISCHE VERBINDUNGEN

## XXI*. NEUE VERTRETER DER O,O-DIALKYLESTERE DER ARYLSULFONAMID-THIOPHOSPHORSÄUREN UND STRUKTUR IHRER ALKYLIERUNGSPRODUKTE

LUCREŢIA ALMASI und ANDREI HANTZ

**Chemisches Institut der Akademie der Rumänischen Volksrepublik, Cluj**

*Eingegangen am 20. April 1964*

**Es wird über die Struktur der auf verschiedene Weise erhaltenen Alkylierungsprodukte der O,O-Diäthylestere der Arylsulfonamid-thiophosphorsäuren berichtet. Neue Vertreter dieser Verbindungsklasse werden beschrieben.**

O,O-Dialkylestere der Arylsulfonamid-thiophosphorsäuren wurden erstmalig von uns dargestellt und vielseitig untersucht.[1-4] Auf Grund ihrer IR-Spektra[4] konnten wir feststellen, daß sie in den untersuchten Lösungsmitteln eine Amidothionstruktur haben. Quantitative IR-spektroskopische Messungen eines Vertreters dieser Verbindungsklasse liefern Angaben, mit deren Hilfe wir bestätigten, daß diese Verbindungen ein Gleichgewicht : Monomer $\rightleftarrows$ cyklisches Dimer in Tetrachlorkohlenstofflösung darstellen.

Bezüglich weiterer Untersuchungen dieser Verbindungsklasse wird in der vorliegenden Arbeit über das Verhalten gegen alkylierende Agenzien, wie auch über neue Vertreter berichtet.

Es ist allgemein bekannt, daß Verbindungen, die ein Tautomeriegleichgewicht darstellen, beim Alkylieren mit Diazoalkanen Alkylierungsprodukte liefern, die von beiden tautomeren Formen abgeleitet werden können. In den Arbeiten über die Tautomerie phosphororganischer Verbindungen[5] gibt es Angaben, nach welchen die Alkylierung des Natriumsalzes bzw. des Silbersalzes der Amidophosphorsäureestere verschieden vorgeht.

---

* XX. Mitt. L. Almasi und A. Hantz, *Rev. Roumaine Chim.*, **9**, 155 (1964).

[1] L. Almasi, N. Şerban, E. Kolosy und C. Ilyés, *Studii şi Cercetări Chim. Fil. Cluj*, **8**, 159 (1957).

[2] L. Almasi, N. Şerban, I. Felmeri und E. Kolosy, *Studii şi Cercetări Chim. Fil. Iaşi*, **8**, 134 (1957).

[3] I. Zsako, L. Almasi und A. Kelemen, *Studii şi Cercetări Chim. Fil. Cluj*, **12**, 269 (1961).

[4] L. Almasi, A. Hantz und E. Hamburg, *Chem. Ber.*, **96**, 3148 (1963).

[5] V. I. Shewchenko und G. I. Derkash, *Zhur. obshchei Khim.*, **28**, 1085 (1958).

Obwohl die IR-Spektra der O,O-Dialkylestere der Arylsulfonamidthiophosphorsäuren die Imidthiolform nicht ausweisen, ist es möglich, daß diese in kleinen Mengen anwesend ist. Deshalb wurde ein Vertreter dieser Verbindungsklasse—O,O-Diäthylester der *p*-Jodbenzolsulfonamidthiophosphorsäure—auf verschiedene Weise alkyliert und zwar mit Diazomethan in ätherischer Lösung, mit Dimethylsulfat bzw. Methyljodid in wäßriger Natriumbicarbonatlösung. Das isolierte Silbersalz wurde mit Methyljodid alkyliert. In allen Fällen wird dasselbe Alkylierungsprodukt (Mischschmelzprobe ohne Depression), eine bei 75—76° schmelzende weiße, kristalline, neutrale Verbindung (I) erhalten, die laut Analysenangaben (C, H, S, P) dem methylierten Produkt des O,O-Diäthylesters der *p*-Jodbenzolsulfonamid-thiophosphorsäure entspricht.

Um die Struktur dieser Verbindung festzustellen, wurde sie einer durch Salzsäure katalysierten Hydrolyse unterworfen. Produkt der Hydrolyse ist *p*-Jodbenzolsulfonamid, nicht aber *p*-Jodbenzol-N-methylsulfonamid, was darauf hinweist, daß die Alkylierung nicht am Stickstoffatom vorgegangen ist. Da sich aber unter den Bedingungen der Hydrolyse auch die N-Methylbindung spalten konnte, ist das Produkt der Hydrolyse kein sicherer Beweis.

Die N-alkylierten Abkömmlinge der O,O-Dialkylestere der Arylsulfonamid-thiophosphorsäuren sind unbekannt; darum wurde O,O-Diäthylester der *p*-Jodbenzol-N-methylsulfonamid-thiophosphorsäure durch direkte Synthese dargestellt:

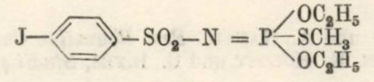
$$(C_2H_5O)_2P(S)Cl + \xrightarrow[Py]{p\text{-}J-C_6H_4-SO_2N(CH_3)Na} p\text{-}O-C_6H_4SO_2N(CH_3)P(S)(OC_2H_5)_2 + NaCl$$

II

Die entstandene Verbindung (II) (Schmp. 70°) hat dieselbe Analysenangaben wie (I), die Mischschmelzprobe gibt aber Depression des Schmelzpunktes und ihre IR-Spektra sind verschieden.

Das IR-Spektrum (Bild 1) der Verbindung (I) enthält das für die P = N-Gruppe charakteristische Absorptionsmaximum[6-8] im Bereich 1300/cm, das im Spektrum (Bild 2) der Verbindung (II) fehlt und ist im Gebiet 1300—1200/cm sehr ähnlich den IR-Spektren der Verbindungen, die das $ArSO_2N = P{\begin{smallmatrix}/\\-\\\backslash\end{smallmatrix}}$Skelett enthalten.

Diese Angaben zeigen, daß die Alkylierung nicht am Stickstoff, sondern am Schwefelatom stattfindet. Die Struktur der Verbindung ist also folgende:



I

---

[6] J. Goerdeler und H. Ullmann, *Chem. Ber.*, **94**, 1067 (1961).

[7] P. J. Bunyan und J. I. G. Cadogan, *J. Chem. Soc.*, **1963**, 42.

[8] M. I. Kabachnik, V. A. Giliarov, Tschan-Tschen De und E. I. Matrosov, *Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. khim. Nauk*, **1962**, 1589.

Durch Alkylierung mit Diazomethan des O,O-Diäthylesters der 2,5-Brom, Chlor-benzolsulfonamid-thiophosphorsäure wurde eine bei 54—55° schmelzende Verbindung erhalten, deren Analysenangaben, wie auch Ähnlichkeit des IR-Spektrums mit denen der Verbindung (I), dieselbe Struktur anzeigen.*

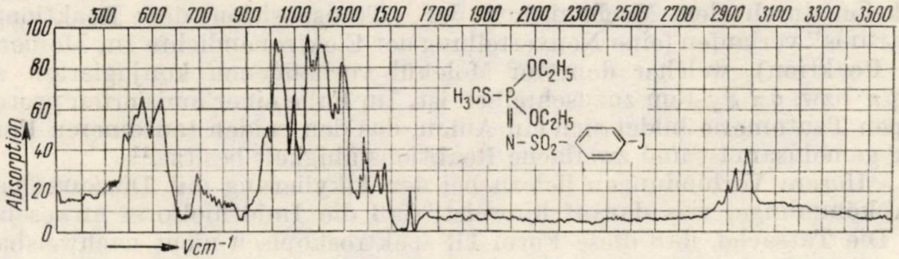


Bild 1

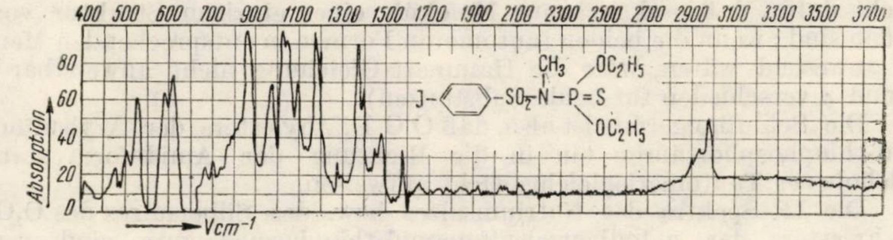


Bild 2

O,O-Diäthylestere der Arylsulfonamid-thiophosphorsäuren mit F, Cl bzw. Br als Substituenten im Benzolring liefern beim Alkylieren mit Diazomethan undestillierbare viskose Öle, die nicht näher untersucht wurden.

Bei der Alkylierung tautomerer oder potentiell tautomerer Substanzen mit Diazomethan kommt es vor, daß, obwohl der Enolgehalt außerordentlich klein ist, sie ausschließlich O-Methylderivate oder, im Falle der Thioamidgruppen, S-Methylderivate liefern.[9]

Der Alkylierungsmechanismus wird in der Literatur[9-11] verschieden erklärt. Nach Arndt[9] ist die Reaktionsgeschwindigkeit der „dynamischen Acidität" der tautomeren Formen zuzuschreiben. Es bilden sich bevorzugt jene Alkylierungsprodukte, deren tautomere Form die größere Protonbeweglichkeit hat.

Nach Gompper[10] ist das Auftreten der korrespondierenden Säure des Diazomethans $-CH_3N_2^+$ und der mesomeren Anionen der tautomeren Substanzen entscheidend. Die weitere Methylierung ist dann von den Reaktionsbedingungen und dem nukleophilen Potential der mesomeren Anionen abhängig.

---

* Falls die Alkylierung in Dioxanlösung ausgeführt wird, kann man im Gemisch IR-spektroskopisch Spuren von N-Methylabkömmlingen nachweisen.

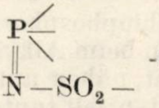
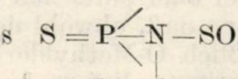
[9] F. Arndt, B. Eistert, R. Gompper und W. Walter, *Chem. Ber.*, **94**, 2125 (1961).

[10] R. Gompper, *Chem. Ber.*, **93**, 193 (1960).

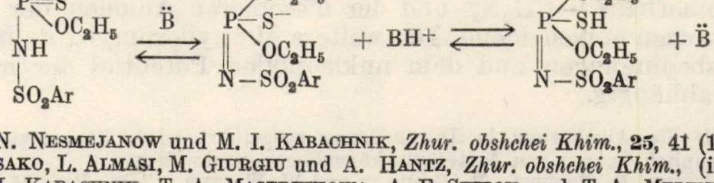
Nach Nesmejanow und Kabatschnik[11] ist die zweifache Reaktionsfähigkeit einer Substanz noch kein ausreichender Beweis der Existenz eines Tautomeriegleichgewichtes, da es Verbindungen gibt, die eine zweifache Reaktionsfähigkeit aufweisen ohne ein Tautomeriegleichgewicht darzustellen. In diesen Fällen, wie auch in denjenigen eines in eine Richtung stark verschobenen Tautomeriegleichgewichtes, kann die Alkylierungsreaktion durch den Mechanismus der „Transposition des Reaktionszentrums" verlaufen (eine Neuverteilung der Elektronendichte im Moment der Reaktion), welcher dem im Molekül vorhandenen konjugierten $\pi$, $\pi$, $p\pi$ bzw. $\sigma\pi$ System zuzuschreiben ist. Im Falle einer ionisierten prototropen Tautomerie bildet sich ein Anion, das den beiden tautomeren Formen gemeinsam ist und zweifache Reaktionsfähigkeit besitzt.[11]

Unsere Verbindungen liefern bei der Alkylierung mit Diazomethan S-Abkömmlinge, was darauf hinweist, daß die Imidthiolform anwesend ist. Die Tatsache, daß diese Form IR-spektroskopisch nicht nachweisbar ist, wie auch, daß die Vertreter dieser Verbindungsklasse der Hammett-Gleichung gehorchen (wie wir es in einer vorgehenden Arbeit gezeigt haben[12]) spricht dafür, daß praktisch nur Moleküle einer einzigen Struktur vorhanden sind; wenn die beiden tautomeren Formen in entsprechenden Mengen anwesend wären, wäre die Hammett-Gleichung nicht anwendbar [13] ($K$ und $\rho$ verschieden für beide Substanzen).

Die Schlußfolgerung ist also, daß O,O-Diäthylestere der Arylsulfonamid-thiophosphorsäuren ein in die Richtung der Amidoform stark verschobenes Tautomeriegleichgewicht aufweisen.

Die IR-Spektra des Natriumsalzes bzw. des Silbersalzes des O,O-Diäthylesters der *p*-Jodbenzolsulfonamid-thiophosphorsäure sind verschieden. Das IR-Spektrum des Natriumsalzes ist dem der Verbindungen ähnlich, die das  -Skelett enthalten, während dasjenige des Silbersalzes den das -Skelett enthaltenden IR-Spektren ähnlich ist, was daraufhin deuten würde, daß das Natriumsalz ein S-, das Silbersalz ein N-Abkömmling ist.

Wir haben es also mit einem stark in die Richtung der Amidoform verschobenen Tautomeriegleichgewicht zu tun, welches folgenderweise aufgeschrieben sein könnte:

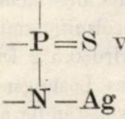


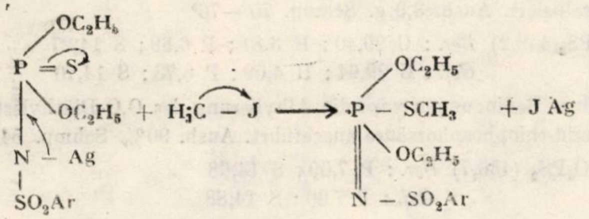
---

[11] A. N. NESMEJANOW und M. I. KABACHNIK, *Zhur. obshchei Khim.*, 25, 41 (1955).

[12] I. ZSAKO, L. ALMASI, M. GIURGIU und A. HANTZ, *Zhur. obshchei Khim.*, (im Druck).

[13] M. I. KABACHNIK, T. A. MASTRIUKOWA, A. E. SHIPOV und T. A. MELENTIEWA, *Tetrahedron*, 9, 10 (1960).

Die beiden Salze liefern beim Alkylieren mit Methyljodid dasselbe S-alkylierte Produkt. Die Bildung des S-Alkylabkömmlings aus dem Silbersalz (N-Abkömmling) könnte man durch den Mechanismus der Transposition des Reaktionszentrums erklären, der von dem in dem Molekül vorhandenen σπ konjugierten System  $\begin{array}{c} | \\ -P=S \\ | \\ -N-Ag \end{array}$ verursacht ist.



Phosphororganische Verbindungen, wie es allgemein bekannt ist, zeichnen sich durch starke physiologische Wirkung aus. In den letzten Jahren wurden viele Vertreter als cytostatisch wirkende Substanzen beschrieben.[14–22]

Eine Methode zur Darstellung neuer potentiell biologisch aktiver Verbindungen ist die Einführung verschiedener Substituenten in das Molekül.

In einer vorgehenden Arbeit[23] wurde festgestellt, daß O,O-Diäthylestere der *p*-Jod- bzw. *p*-Methoxybenzolsulfonamid-thiophosphorsäure cytostatische Wirkung auf Vicia-faba ausüben.

Um biologisch wirkende Verbindungen zu erhalten wurden neue Vertreter synthetisiert, die im Molekül meist Jod- bzw. Methoxylgruppen als Substituenten im Benzolring enthalten.

Die physikalischen Konstanten und Analyseangaben der neuen Vertreter sind in Tabelle 1 angegeben.

Die IR-Spektra aller Verbindungen dieser Verbindungsklasse in $CCl_4$-Lösug enthalten ein scharfes Absorptionsmaximum bei 3365/cm, das den freien NH-Gruppen entspricht und eine breite Bande im Bereich 3200/cm, die den durch Wasserstoffbrücken verknüpften NH-Gruppen entspricht; die Verbindungen sind also assoziiert.

[14] H. Arnold und F. Bourseaux, *Angew. Chem.*, **70**, 539 (1958).
[15] A. A. Kropashowa und W. A. Parshina, *Zhur. obshch. Khim.*, **29**, 556 (1959).
[16] K. Oyamada und T. Morimura, *Chem. Abstr.*, **55**, 6459 (1961).
[17] F. Meyer und C. Hackman, Brit. Pat., 808.638, *Chem. Abstr.*, **53**, 18066 (1959).
[18] I. I. Hodan und H. Tieckelmann, *J. Org. Chem.*, **26**, 4429 (1961).
[19] W. I. Serfontein und I. H. Jordaan, *J. Org. Chem.*, **27**, 3332 (1962).
[20] K. A. Schweer, *Chem. Ber.*, **95**, 1799 (1962).
[21] Asta Werke, Brit. Pat. 853 044, *Chem. Abstr.*, **55**, 19793 (1961).
[22] M. L. Crossley, E. Kuh und J. B. Allison, *Chem. Abstr.*, **57**, 9164 (1962).
[23] A. Lazanyi, L. Almasi und A. Hantz, *Studii cercet. biol. Acad. R.P.R.*, **13**, 43 (1962).

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Alkylierung der O,O-Diäthylestere der Arylsulfonamid-phosphorsäuren mit Diazomethan.* In einen mit Tropftrichter und Calciumchloridrohr versehenen Zweihalskolben werden 4,3 g O,O-Diäthylester der *p*-Jodbenzolsulfonamid-thiophosphorsäure in 20 ml absol. Äther eingeführt. Aus dem Tropftrichter wird 0,5 g Diazomethan in äther. Lösung bei Raumtemperatur zugetropft. Nach Entfernung des Lösungsmittels unter vermindertem Druck kristallisiert die Substanz nach 24stdg. Stehen vollständig aus. Die erhaltenen Kristalle werden aus Äther-Petroläther umkristallisiert. Ausb. 3,9 g. Schmp. 75°—76°

$C_{11}H_{17}JNO_4PS_2$(449,2) *Ber.*: C 29,40; H 3,81; P 6,89; S 14,27
*Gef.*: C 29,64; H 4,09; P 6,73; S 14,70

Unter denselben Bedingungen wird die Alkylierung des O,O-Diäthylesters der 2,5-Brom, chlor-benzolsulfonamid-thiophosphorsäure ausgeführt. Ausb. 90%. Schmp. 54—55°.

$C_{11}H_{16}BrClNO_4PS_2$ (436,7) *Ber.*: P 7,09; S 14,68
*Gef.*: P 7,00; S 14,88

*Alkylierung des O,O-Diäthylesters der* p-*Jodbenzolsulfonamid-thiophosphorsäure mit Dimethylsulfat in wäßriger Natriumbicarbonatlösung.* In einen mit Tropftrichter und mechanischem Rührer versehenen Zweihalskolben werden 0,01 Mol O,O-Diäthylester der *p*-Jodbenzolsulfonamid-thiophosphorsäure in konzentrierter wäßr. Natriumbicarbonatlösung eingeführt. Unter Rühren werden 12,6 g Dimethylsulfat bei Raumtemperatur zugetropft, zwei Stdn. lang weiter gerührt mit Zugabe von Natriumbicarbonatlösung basisch gehalten. Das Reaktionsgemisch wird 24 Stdn. stehen gelassen, die ausgeschiedenen Kristalle abfiltriert im Vakuumexsikkator getrocknet und aus Äther-Petroläther umkristallisiert. Ausb. 3,7 g. Schmp. 75°.

$C_{11}H_{17}JNO_4PS_2$ (449,2) *Ber.*: C 29,40; H 3,81; P 6,89; S 14,27
*Gef.*: C 29,62; H 4,24; P 6,80; S 14,52

*Alkylierung des O,O-Diäthylesters der* p-*Jodbenzolsulfonamid-thiophosphorsäure mit Methyljodid.* In einen mit Rückflußkühler versehenen Kolben werden 0,01 Mol O,O-Diäthylester der *p*-Jodbenzolsulfonamid-thiophosphorsäure in wäßr. Lösung Natriumbicarbonat eingetragen, 0,1 Mol Methyljodid zugegeben und 30 Min. lang refluxiert. Das Reaktionsgemisch wird 24 Stdn. lang bei Raumtemperatur gehalten, dann abfiltriert, die erhaltenen Kristalle im Vakuumexsikkator getrocknet und aus Äther-Petroläther umkristallisiert. Ausb. 3,6 g. Schmp. 75°.

*Hydrolyse des O,O-Diäthyl-S-methyl-*p-*jodbenzolsulfonimidthiolphosphates.* In einen mit Rückflußkühler versehenen Kolben werden 3 g der Substanz in 300 ml Alkohol und 30 ml 2 n HCl eingeführt, 20 Stdn. gekocht, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt; der Rückstand liefert nach zweimaliger Umkristallisierung aus Benzol in Gegenwart von Kohle Kristalle vom Schmp. 184—185°. Mischschmelzprobe mit *p*-Jodbenzolsulfonamid ohne Depression.

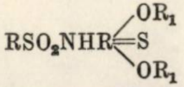
*Alkylierung des Silbersalzes des O,O-Diäthylesters der Arylsulfonamid-thiophosphorsäure.* In einen Kolben wird 4,35 g O,O-Diäthylester der *p*-Jodbenzolsulfonamid-thiophosphorsäure und 1,69 g Silbernitrat in wäßr. alkohol. Lösung eingeführt, bis zum Sieden erhitzt, abgekühlt in 500 ml Wasser gegossen, wobei das Silbersalz ausfällt, rasch abfiltriert, mit 5 ml absol. Alkohol nachgewaschen und im Vakuumexsikkator bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Ausb. 85%. Schmp. 128°.

$C_{10}H_{14}JNO_4PS_2Ag$ (542,3) *Ber.*: S 11,82; Ag 19,91
*Gef.*: S 12,23; Ag 20,40

Das so erhaltene Silbersalz wird in einen mit Rückflußkühler versehenen Kolben eingetragen und mit dem Fünffachen der theoretischen Menge Methyljodid eine Std. lang gekocht. Das

*Tabelle 1*

**Schmelzpunkte und Analysen der untersuchten O,O-Dialkylestere der Arylsulfonamid-thiophosphorsäuren**



$RSO_2NHR(=S)(OR_1)_2$

| R | $R_1$ | Brutto-Formel | Schmp. °C | Analysen | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | C | | H | | P | | S | |
| | | | | *Ber.* | *Gef.* | *Ber.* | *Gef.* | *Ber.* | *Gef.* | *Ber.* | *Gef.* |
| 4,3–Cl,Cl–$C_6H_3$ | $C_2H_5$ | $C_{10}H_{14}Cl_2NO_4PS_2$ | 66–7 | 31,75 | 31,82 | 3,73 | 3,73 | 8,19 | 8,10 | | |
| 5,2–Cl,Cl–$C_6H_3$ | $C_2H_5$ | $C_{10}H_{14}Cl_2NO_4PS_2$ | 128 | 31,75 | 31,60 | 3,73 | 3,94 | 8,19 | 8,31 | | |
| 4,3–$OCH_3$,$OCH_3$–$C_6H_3$ | $C_2H_5$ | $C_{10}H_{20}NO_6PS_2$ | 93–4 | | | | | 8,38 | 8,24 | | |
| 5,2–Br, $CH_3$–$C_6H_3$ | $C_2H_5$ | $C_{11}H_{17}BrNO_4PS_2$ | 114 | | | | | 7,70 | 7,92 | | |
| 4,3–Cl,$CH_3$–$C_6H_3$ | $C_2H_5$ | $C_{11}H_{17}ClNO_4PS_2$ | 53–4 | | | | | 8,65 | 8,47 | | |
| 5,2–$CH_3$,$CH_3$–$C_6H_3$ | $C_2H_5$ | $C_{12}H_{20}NO_4PS_2$ | 92–3 | | | | | 9,18 | 9,15 | | |
| 5,2–Cl,Br–$C_6H_3$ | $C_2H_5$ | $C_{10}H_{14}BrClNO_4PS_2$ | 141–2 | | | | | 7,32 | 7,40 | | |
| 2–$CH_3$–$C_6H_4$ | $C_2H_5$ | $C_{11}H_{18}NO_4PS_2$ | 77 | | | | | 9,58 | 9,64 | | |
| 4–$OCH_3$–$C_6H_4$ | i–$C_3H_7$ | $C_{13}H_{22}NO_5PS_2$ | 117 | 42,49 | 42,35 | 6,03 | 6,12 | | | | |
| 4–J–$C_6H_4$ | i–$C_3H_7$ | $C_{12}H_{19}JNO_4PS_2$ | 117 | 31,10 | 31,34 | 4,12 | 4,39 | | | | |
| 4–J–$C_6H_4$ | n–$C_3H_7$ | $C_{12}H_{19}JNO_4PS_2$ | 48 | 31,10 | 31,16 | 4,12 | 4,38 | | | | |
| 4–J–$C_6H_4$ | i–$C_4H_9$ | $C_{14}H_{23}JNO_4PS_2$ | 63–4 | 34,22 | 34,17 | 4,76 | 4,74 | 6,30 | 6,53 | | |
| 4–J–$C_6H_4$ | n–$C_4H_9$ | $C_{14}H_{23}JNO_4PS_2$ | 58 | 34,22 | 34,26 | 4,71 | 4,25 | | | | |
| 4–$OCH_3$–$C_6H_4$ | n–$C_3H_7$ | $C_{13}H_{22}NO_5PS_2$ | 60–1 | | | | | 8,43 | 8,50 | 17,45 | 17,49 |
| 4–$OCH_3$–$C_6H_4$ | n–$C_4H_9$ | $C_{15}H_{26}NO_5PS_2$ | 45–6 | | | | | 7,83 | 7,66 | 16,21 | 16,43 |
| β-Naphthyl | $C_2H_5$ | $C_{14}H_{18}NO_4PS_2$ | 111 | | | | | 8,62 | 8,38 | | |

ausgeschiedene Silberjodid wird abfiltriert, das Methyljodid im Vakuum entfernt und die zurückgebliebenen Kristalle aus Äther-Petroläther umkristallisiert. Ausb. 90%. Schmp. 75°.

*Darstellung des* O,O-*Diäthylesters der N-Methyl*-p-*jodbenzolsulfonamid-thiophosphorsäure.* Äquimolare Mengen (0,01 Mol) des Natriumsalzes des N-Methyl-*p*-jodbenzolsulfonamids und O,O-Diäthylchlorthiophosphat werden in einen Kolben eingetragen und 4 ml absol. Pyridin zugegeben. Das Reaktionsgemisch erwärmt sich leicht. Nach 24 Stdn. wird das Pyridin bei 2 mm Vak. entfernt, der Rückstand mit Äther aufgenommen, Äther i. Vak. entfernt, die Kristalle mit einer 8-proz. Natriumhydroxydlösung nachgewaschen (um vom N-Methyl-sulfonamid frei zu werden) im Vakuumexsikkator getrocknet und aus Äther-Petroläther umkristallisiert. Ausb. 50%. Schmp. 70°.

$C_{11}H_{17}JNO_4PS_2$ (449,2) *Ber.*: P 6,89; S 14,27
*Gef.*: P 6,63; S 14,30

Wir danken dem Forscherkollektiv (Erika Hamburg, V. Voievod) für die Aufnahme der IR-Spektren. An dieser Stelle sei auch dem Forscherkollektiv für Mikroanalyse aus dem Institut für die Ausführung der Analysen gedankt.

Revue Roumaine de Chimie, 9, 441—443 (1964)

# BESTIMMUNG DES α-NAPHTHYLAMINS IN GEGENWART VON β-NAPHTHYLAMIN

FRANCISC ALBERT, EVA BUTUCEANU, MARGARETA CUPFER
und MARIA STOIA

Laboratorium für Allgemeine Chemie, Polytechnisches Institut Bukarest, Str. Polizu 1

*Eingegangen am 9. Mai 1964*

Es werden zwei photometrische Arbeitsweisen für die Bestimmung des α-Naphthylamins in Gegenwart von β-Naphthylamin vorgeschlagen. Als Reagentien werden $NaVO_3 . 4H_2O$ und $CrO_3$ verwendet. Die enstandenen Niederschläge werden in Gemischen aus Lösungsmitteln gelöst und dann wird direkt kolorimetriert. Nach den beschriebenen Arbeitsweisen läßt sich das α-Naphthylamin in Mengen von 7—143 μg/ml mit $NaVO_3 . 4H_2O$ und von 7—715 μg/ml mit $CrO_3$ bestimmen. Die Bestimmung gelingt auch neben β-Naphthylamin mit $NaVO_3 . 4H_2O$ im Verhältnis von 1 : 10 000 und mit $CrO_3$ im Verhältnis von 1 : 5. Eine dritte Arbeitsweise begründet sich auf Diazotierung und Kupplung mit β-Naphthol. Die Reaktion ist besonders empfindlich, die Gegenwart des β-Naphthylamins beeinflußt aber die Bestimmung.

In der Fachliteratur sind einige Arbeitsverfahren für die Bestimmung der aromatischen primären Amine beschrieben — die auch für die Naphthylamine empfohlen werden — wie z.B. die kolorimetrische Bestimmung mit 4-Azobenzoldiazonium-fluorobarat,[1] die maßanalytische Bestimmung mit $Ce(SO_4)_2$ und Rücktitrieren mit $FeSO_4$,[2] die spektrophotometrische Bestimmung nach Einwirkung mit UV-Strahlen[3] und die aminometrische Titrierung mit *p*-Toluolsulphonsäure.[4]

Wir haben uns vorgenommen photometrische Arbeitsverfahren für die Bestimmung des α-Naphthylamins in Gegenwart des β-Isomeren auszuarbeiten. Nach Untersuchung mehrerer, in gewissen Bedingungen nur für das α-Naphthylamin spezifischen Reaktionen, haben wir unsere Aufmerksamkeit auf drei empfindliche Reagentien gerichtet: das Natriumvanadat ($NaVO_3 . 4H_2O$), die Chromsäure und das β-Naphthol. Gute Erfolge erreicht man mit den zwei ersten Reagentien, das dritte führt jedoch zu einer besonders empfindlichen Reaktion.

---

[1] **Noe** E. J. **Sawicki** und F. F. **Fox**, *Talanta*, **8**, 257 (1961).

[2] K. **Kimoto** und J. **Takano**, *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.*, **56**, 491 (1953); nach *Chem. Abstr.*, **48**, 11 248 (1954).

[3] H. O. **Spanschus**, *Analyt. Chem.*, **33**, 1334 (1961).

[4] D. **Vorländer**, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **66**, 1789 (1933); **67**, 145 (1934).

Alle drei Reaktionen werden von der Menge der Reagentien und des Lösungmittels, von der Dauer der Reaktion und von der Wasserstoffionenkonzentration beeinflußt.

Bild 1 zeigt die Abhängigkeit der Extinktion vom pH-Wert bei der Bestimmung mit $NaVO_3 . 4H_2O$.

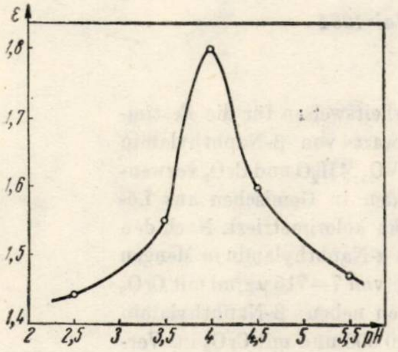


Bild 1 – Abhängigkeit der Extinktion ε vom pH-Wert ($\lambda = 574$ nm) bei der Bestimmung mit $NaVO_3 . 4H_2O$.

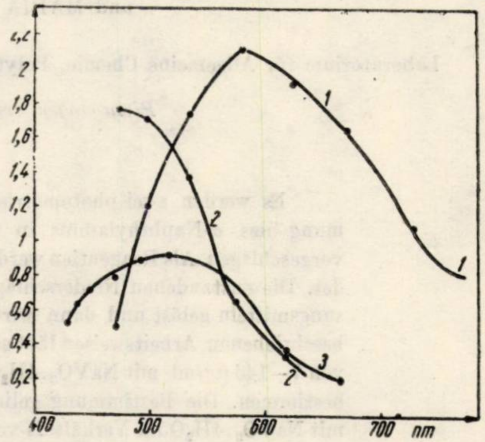


Bild 2 – Abhängigkeit der Extinktion ε von der Wellenlänge in der Reaktion mit: *1*, $NaVO_3 . 4H_2O$; *2*, $CrO_3$ und *3*, β-Naphthol.

In Bild 2 sind die Extinktionskurven wiedergegeben die mit 1 ml 0,001 m α-Naphthylaminlösung ermittelt wurden.

Daraus ist ersichtlich, daß die Absorbtionsmaxima bei $\lambda = 574$ nm für die mit $NaVO_3 . 4H_2O$, bzw. bei $\lambda = 533$ nm für die mit β-Naphthol erhaltenen Lösungen liegen. Die Ablesungen für die mit $CrO_3$ erhaltenen Lösungen wurden ebenfalls bei $\lambda = 533$ nm vorgenommen.

In den Reaktionen des α-Naphthylamins mit den drei Reagentien bilden sich gefärbte Niederschläge. Um die Ausziehung mit Lösungsmittel zu vermeiden, wurden Lösungsmittel-Gemische verwendet; die entstandenen Lösungen können dann direkt kolorimetriert werden.

## ARBEITSWEISE

*Apparat und Reagentien.* Die Bestimmungen werden mit einem Pulfrich-Photometer der Fa. Carl Zeiss, Jena durchgeführt. Die Probelösungen enthalten das α-Naphthylamin in Mengen von 14,3–1430 μg/ml, in 95-proz. Äthanol gelöst.

Aus Bild 3 sind die mit je 1 ml 0,001 *m* α-Naphthylaminlösungen ermittelten Eichkurven ersichtlich.

Als Bezugslösungen dienen die Mischungen der Reagentien ohne α-Naphthylamin.

Für die Bestimmungen mit den drei Reagentien haben sich folgende Arbeitsverfahren bewährt :

1. *Natriumvanadat.* $NaVO_3.4H_2O$ (Riedel). In einen 10 ml-Meßkolben bringt man mit einer Mikropippete 0,05—2 ml 0,001 *m*-Probelösung und fügt 0,5 ml wäßr. 0,1 *m* Vanadatlösung hinzu. Dann säuert man mit 4—5 Tr. 10-proz. Salzsäure an bis ein pH=4 erreicht wird, füllt mit einem Gemisch aus Äthylenglykol und *i*-Butanol 1 : 1 zur Marke auf, schüttelt 15—30 min gut durch bis zur Auflösung des blaugrünen Niederschlages und photometriert in einer Mikroküvette bei einer Schichtdicke von 1 cm. Die Farbe ist einige Std. beständig.

Aus den erhaltenen Werten geht hervor, daß das α-Naphthylamin in Mengen von 7—143 µg/ml nach der beschriebenen Methode bestimmt werden kann.

Die Bestimmung gelingt auch neben großen Mengen β-Naphthylamin.

2. *Chromsäure.* In einem 10 ml-Meßkolben bringt man mit einer Mikropipete 0,5 ml 0,0001 *m* — 0,5 ml 0,01 *m* Probelösung, fügt 2 ml wäßr. 0,1 *m* Chromsäurelösung und 0,5 ml konz. Ammoniak hinzu und füllt mit einem Gemisch aus Anilin und Äthylenglykol 1 : 1 zur Marke auf. Dann schüttelt man 2—3 min bis zur Auflösung des roten Niederschlages und photometriert in einer Mikroküvette bei einer Schichtdicke von 0,5 cm. Die farbige Lösung ist 24 Std. beständig.

Nach der beschriebenen Arbeitsweise kann das α-Naphthylamin in Mengen von 7—715 µg/ml bestimmt werden. Die Bestimmung kann auch neben β-Naphthylamin bis zum Verhältnis 1 : 5 vorgenommen werden.

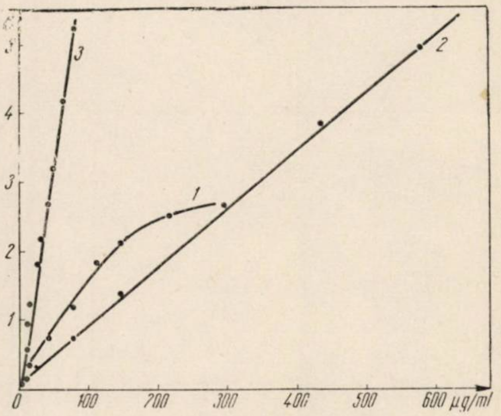


Bild 3 — Eichkurven : *1*, $NaVO_3 . 4H_2O$ ; *2*, $CrO_3$ und *3*, β-Naphthol.

3. *Diazotierung und Kupplung mit β-Naphthol.* In einem 10ml-Meßkolben bringt man mit einer Mikropippete 0,05 ml 0,0001 *m* — 0,5 ml 0,001 *m* Probelösung. Dann fügt man 1 ml äthanolische 0,001 *m* β-Naphthollösung, 1 ml 10-proz. wäßr. Natriumnitritlösung, 2 Tr. 10-proz. Salzsäure und 5 ml Dioxan hinzu. Man verdünnt mit 95-proz. Äthanol zur Marke, schüttelt 2—3 min bis zur Auflösung des ziegelroten Niederschlages und photometriert in einer Mikroküvette von 0,5 cm. Die Farbe ist mehrere Tage beständig.

In dieser Weise läßt sich das α-Naphthylamin in Mengen von 0,7—70 µg/ml bestimmen.

Trotz der langsamen Reaktionsgeschwindigkeit des β-Naphthylamins in den gleichen Bedingungen, beeinflußt seine Anwesenheit die Bestimmung.

Revue Roumaine de Chimie, 9, 441—443 (1964)

Revue Roumaine de Chimie, 9, 445–450 (1964)

# ÜBER DIE GASCHROMATOGRAPHISCHE TRENNUNG DER METHANOXYDATIONSPRODUKTE

I. IOSIF und I. A. SCHNEIDER

Institut für physikalische Chemie der Akademie der Rumänischen Volksrepublik – Bukarest

*Eingegangen am 7. Mai 1964*

Es wurde eine gaschromatographische Analysenmethode zur Trennung der Reaktionsprodukte der langsamen Methanoxydation ausgearbeitet. Das Gasgemisch $O_2-N_2-CH_4-CO-CO_2$ wird an Molekularsieben 5 Å und die wäßrigen $HCHO-CH_3OH-CH_3NO_2$-Lösungen an 25-proz. Di-2-äthylhexylsebacat auf Celite C 22 getrennt.

Bei der langsamen, von Salpetersäure oder Stickoxyden angeregten Methanoxydation bilden sich eine Reihe von Oxydationsprodukten, deren genaue Bestimmung für ein kinetisches Studium und die Festlegung eines Reaktionsmechanismus von größter Bedeutung ist. Die Reaktionsprodukte können durch Lösen in Wasser in wasserlösliche Produkte (Formaldehyd, Methylalkohol, Nitromethan usw.) und in ein aus Sauerstoff, Stickstoff (falls zur Oxydation Luft benutzt wurde), nichtreagiertem Methan, Kohlenoxyd und -dioxyd zusammengesetztes Gasgemisch getrennt werden. Die Salpetersäure oder Stickoxyde werden auch in der wäßrigen Lösung zurückgehalten und vor der eigentlichen Analyse neutralisiert.

Die Fachliteratur enthält wenig Angaben betreffend die gaschromatographische Trennung von Gasgemischen wie sie sich bei der Methanoxydation ergeben. Im allgemeinen wird für die Trennung solcher Gemische die Verwendung von Aktivkohlen,[1–3] Silikagel,[1–4] Aluminiumoxyd[4] und von Molekularsieben[4–6] als aktive Trennträger in den chromatographischen Säulen empfohlen. An den drei ersten Substanzen ist die $O_2-N_2$-Trennung nur bei sehr niederen Temperaturen möglich, während für die Luft-CO-Trennung an Silikagel oder Aluminiumoxyd die Verwendung von 6 m langen Säulen mit ständiger Erhitzung von 5 auf 150°

---

[1] C. S. G. PHILLIPS, „Gas-Chromatography", Butterworts Sci. Publ., 1956.

[2] D. SĂNDULESCU, „Cromatografia gazelor", Edit. Tehnică, Bukarest, 1958.

[3] A. I. M. KEULEMANNS, „Gas-Chromatography", Reinhold Publ. Corp, N. Y., 1957.

[4] R. KAISER, „Gas Chromatographie", Akad. Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1960.

[5] E. BAYER, „Khromatografiya gasow", Izd. Inost. Lit., Moskau, 1961.

[6] D. SĂNDULESCU, *Rev. Chim.* (*Bucureşti*), **12**, **(6)**, 341 (1961).

die besten Ergebnisse liefert.[7] Eine sehr gute Trennung der ständigen Gase ($H_2$, $O_2$, $CH_4$ und CO) erreichten G. Kyriacos und C. E. Board[8] durch Verwendung einer auf 100° erwärmten, mit Molekularsieben Linde 5 Å angefüllten chromatographischen Säule.

M. Esayan und L. Esayan[9] erwähnen, daß eine chromatographische Trennung von $O_2N-_2-CH_4$-Gemischen auch an Aktivkohle möglich sei.

Angaben bezüglich die gaschromatographische Trennung von wäßrigen $HCHO-CH_3OH-CH_3NO_2$-Lösungen sind noch seltener in der Fachliteratur anzutreffen. S. Sandler und R. Strom[10] empfehlen für die Trennung solcher Gemische die Verwendung von 4 m langen, mit 10-proz. Auszug des Waschmittels „Tide" behandeltem Celite C 22 angefüllten Säulen bei 95°, doch unterstreichen sie, daß die Ergebnisse betreffend Formaldehyd nur qualitativer Natur sind. Nach A. I. Scherpatz und P. E. McDowell[11] ist eine gaschromatographische Analyse von Formaldehyd an Carbowax 20 M auf Chromosorb möglich, während G. Kyriacos, H. R. Menepace und C. E. Board[12] für die $CH_3OH-H_2O$-Trennung die Verwendung einer Säule mit 40 proz. —Polyäthylenglykol 400 auf Celite C 22 und für die qualitative Analyse von HCHO eine Säule mit 45 proz. —Octyldecylphthalat auf Celite C 22 empfehlen.

Auf Grund dieser Angaben wurde in vorliegender Arbeit die Trennung des Gasgemisches an Aktivkohle und Molekularsieben 5 Å vergleichsweise verfolgt, wogegen zur Trennung der wäßrigen Lösungen über 20 verschiedene Trennsäulen zur Verwendung gelangten, da die in der Fachliteratur erwähnten Säulen mit Polyäthylenglykol 400 und Phthalaten nicht zu befriedigenden Ergebnissen führten.

## EXPERIMENTELLER TEIL UND DISKUSSIONEN

Zur Festlegung der chromatographischen Trennfähigkeit der verwendeten Säulen, wurde in Abhängigkeit der Kolonnenlänge, unter sonst konstanten Bedingungen, die Änderung des Trennfaktors

$$\vartheta_{1,2} = \frac{f}{g} \cdot 100\,(\%)^{5}$$

und der Retentionszeit $\vartheta$ (vergleiche Bild 1) bzw. des Retentionsvolumens $v$ für die verschiedenen Komponenten verfolgt.

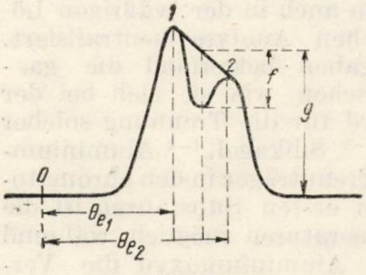


Bild 1

Die Trennversuche des gasförmigen $O_2-CO-CH_4$-Gemisches an Aktivkohle

[7] S. A. Greene, *Analyt. Chem.*, **28**, 1369 (1956).
[8] G. Kyriacos und C. E. Board, *Analyt. Chem.*, **29**, 787 (1957).
[9] M. Esayan und L. Esayan, „Cromatografia gazelor", Edit. Tehnică, Bukarest, 1957.
[10] S. Sandler und R. Strom, *Analyt. Chem.*, **32**, 1890 (1960).
[11] A. I. Scherpatz und P. E. McDowell, *J. Analyt. Chem.*, **1960**, 723.
[12] G. Kyriacos und H. R. Menepace und C. E. Board, *J. Analyt. Chem.*, **1958**, 222

„Merck" der Korngröße 0,09 – 0,15 mm bei 25 ± 0,02° führten, wie aus Tabelle 1 hervorgeht, nicht zu den erwünschten Ergebnissen. Als Trägergas gelangten Wasserstoff (15 cm³/min) und Argon (25 cm³/min) zur Verwendung. Die Bestimmung der einzelnen Komponenten wurde mittels Wärmeleitfähigkeitszellen mit 0,05 mm starkem Platinglühdraht ausgeführt, die in eine Wheatstonebrücke eingebaut waren, deren Speisung von einem 12-V-Akkumulator erfolgte. Der Brückenstrom wurde von einem Kompensationsschreiber Typ KBS 6/E registriert (später erfolgte die Registrierung an einem Honeywell-Kompensationsschreiber Y 10 × 17).

*Tabelle 1*

**Retentionsvolumina und Trennfaktoren für $O_2-CO-CH_4$-Gemische an 0,09 – 0,15 mm Aktivkohle „Merck"**
**Säulentemperatur 25 ± 0,02°**

| Säulenlänge, m | Trägergas $H_2$, $v$ in cm³ | | | $\vartheta_{O_2/CO}$ (%) | Trägergas Ar, $v$ in cm³ | | | $\vartheta_{O_2/CO}$ (%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $O_2$ | CO | $CH_4$ | | $O_2$ | CO | $CH_4$ | |
| 1,2 | 81,7 | 81,8 | — | 0 | — | — | — | — |
| 1,5 | — | — | — | — | 86 | 86 | 142 | 0 |
| 3,2 | 157 | 178 | 271 | 8,05 | 286 | 307 | 485 | 2,2 |
| 4,0 | 187 | 217 | — | 22,2 | — | — | — | — |
| 4,2 | 217 | 237 | — | 22,8 | 408 | 452 | — | 10,7 |
| 4,7 | — | — | — | — | 595 | 610 | 1045 | 9,1 |
| 5,0 | 242 | 280 | 394 | 23,8 | 600 | 645 | — | 14,2 |
| 5,7 | 341 | 374 | 604 | 49,9 | 825 | 895 | 1500 | 25,8 |

In Tabelle 2 werden die bei der Trennung von $O_2-N_2-CH_4-CO-CO_2$-Gasgemischen an Molekularsieben 5 Å („Calsit 5" V.U.R.U.P. – Bratislava und „Zeolit 5" – UdSSR) der Korngröße 0,20 – 0,50 mm bei 25 ± 0,02° erhaltenen Ergebnisse angeführt. Die Fließgeschwindigkeit des Argons als Trägergas betrug 25 cm³/min und das Volumen der Gasprobe 1 cm³ bei 25°.

*Tabelle 2*

**Retentionsvolumina und Trennfaktoren für Molekularsiebe 5 Å, Säulentemperatur 25 ± 0,02°**

| Säulenlänge, cm | Retentionsvolumina, $v$ in cm³ | | | | | Trennfaktoren in % | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $O_2$ | $N_2$ | $CH_4$ | CO | $CO_2$ | $\vartheta_{O_2/N_2}$ | $\vartheta_{N_2/CH_4}$ |
| 40 | 30,3 | 75,5 | 112,5 | 240 | 555 | 94,5 | 73,6 |
| 90 | 35,0 | 81,2 | 143 | — | — | 100 | 93,7 |
| 120 | 43,3 | 93,0 | 148 | 401 | — | 100 | 99,4 |

Wie ersichtlich ist an 5 Å-Molekularsieben die Trennung der untersuchten Gasgemische möglich und in den Bildern 2 und 3 sind je ein Chromatogramm für die Trennung von Gasgemischen ohne Stickstoff an der 40 cm langen Säule bzw. für die Trennung des Gasgemisches an der 120 cm langen Säule wiedergegeben. (Auf den Chromatogrammen sind jeweils die betreffenden Elutionszeiten angeführt.)

Bei der Trennung des $O_2-N_2-CH_4-CO$-Gemisches an der 120 cm langen Säule wurden folgende Ergebnisse betreffend Empfindlichkeit und Genauigkeit der Analyse erziehlt (s. Tabelle 3).

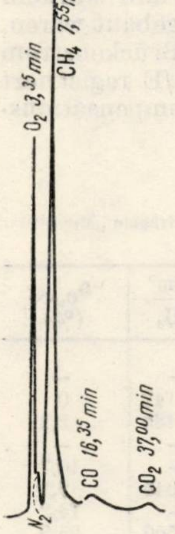


Bild 2

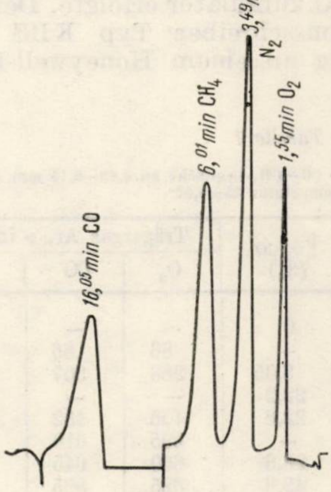


Bild 3

Da die Fachliteratur einige Angaben über die gaschromatographische Trennung von HCHO, $CH_3OH$ und $H_2O$ enthielt[10-12], wurden die ersten Trennversuche von wäßrigen HCHO – $CH_3OH$ – $CH_3NO_2$-Lösungen an Polyäthylenglykol 400 und Didecylphthalat ausgeführt. Die gaschromatographischen Analysen wurden an einem umgebauten PYE-Gaschromatographen ausgeführt, wobei die Proben in eine angebaute Verdampfungskammer eingespritzt wurden. Der Chromatograph ist mit einem Ionisationsdetektor versehen, der benutzte Ionisationsstrom betrug 1750 V, die Säulenlänge 120 cm. Die Versuche wurden mit verschiedenen Argonfließgeschwindigkeiten (9,25 – 32 $cm^3$/min) ausgeführt, wobei festgelegt wurde, daß die optimale Fließgeschwindigkeit 22 – 25 $cm^3$/min beträgt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 4 angeführt.

Da an den untersuchten Säulen keine zufriedenstellenden Ergebnisse erhalten wurden, gingen wir zu einem systematischen Studium über, wobei 20 Trennsäulen zur Verwendung gelangten. Die besten Ergebnisse erhielten wir an einer mit 25% Di-2-äthylhexylsebacat auf Celite C 22 von Korngröße 0,20 – 0,50 mm gefüllten, 120 cm langen Säule. Dabei wurde experimentell festgestellt, daß die Ergebnisse noch verbessert werden können, falls die 0,5 μl betragende Probe in eine Verdampfungskammer, deren Temperatur höher als die der Säule ist, eingespritzt wird. Gleichzeitig wurde gefunden, daß bei Argonfließgeschwindigkeiten unter 22 $cm^3$/min das Methanolmaximum vom Wasserminimum „verschlungen" wird.

Die an der Di-2-äthylhexylsebacatsäule erhaltenen Trennergebnisse sind in Tabelle 5 angeführt.

Zur quantitativen Analyse wurden folgende Arbeitsbedingungen gewählt : Säulentemperatur 75°, Verdampfungskammer 95°, Argonfließgeschwindigkeit 25 $cm^3$/min, Probenvolumen 0,5 μl, Ionisationsstrom 1750 V.

Es wurde festgestellt, daß unter diesen Bedingungen für nicht zu konzentrierte Lösungen (bis 0,5 M) die quantitativen Bestimmungen auch nur nach den Maximalhöhen ausgeführt werden können, konzentriertere Lösungen benötigen die von den Maxima eingeschlossenen Flächenmessungen.

*Tabelle 3*

**Die Trennung von $O_2-N_2-CH_4-CO$ an Molekularsieben 5 Å**

| Komponente | Empfindlichkeit, $cm^3/cm^3$ | Genauigkeit, % |
|---|---|---|
| $O_2$ | $0{,}6 \cdot 10^{-4}$ | ±0,50 |
| $N_2$ | $0{,}8 \cdot 10^{-4}$ | ±0,50 |
| $CH_4$ | $1{,}4 \cdot 10^{-4}$ | ±0,20 |
| CO | $2{,}0 \cdot 10^{-4}$ | ±0,80 |

*Tabelle 4*

**Die gaschromatographische Trennung von $HCHO-CH_3OH$-Gemischen. Säulenlänge 120 cm; Probenvolumen 0,5 μl**

| Säule | Temp. °C | $\vartheta_{CH_3OH}$ min | $\vartheta_{HCHO}$ min | $\vartheta_{CH_3OH/HCHO}$ % |
|---|---|---|---|---|
| 25% Polyäthylenglykol auf Celite C 22 | 125 | $3^{45}$ | $3^{45}$ | 0,0 |
| | 115 | $4^{00}$ | $4^{08}$ | 0,1 |
| | 105 | $4^{00}$ | $4^{10}$ | 0,5 |
| Argonfließgeschwindigkeit | 90 | $4^{55}$ | $5^{13}$ | 7,8 |
| 22 cm³/min | 80 | $5^{30}$ | $6^{07}$ | 12,8 |
| Desgl., Säulenlänge 6 m, Fließgeschwindigkeit 10 cm³/min | 105 | $46^{20}$ | $50^{30}$ | 2,5 |
| 25% Didecylphthalat auf | 125 | $1^{06}$ | $1^{17}$ | 0 |
| Celite C 22 | 90 | $2^{03}$ | $2^{17}$ | 7,1 |
| Argon 26 cm³/min | 80 | $3^{47}$ | $4^{25}$ | 23,8 |

*Tabelle 5*

**Gaschromatographische Trennung von wässrigen $CH_3\ OH-HCHO-CH_3NO_2$-Lösungen an 25% Di-2-äthylhexylsebacat auf Celite C 22. Säulenlänge 120 cm**

| Temperatur °C | Fließgeschwindigkeit cm³/min | $\vartheta_{HCHO}$ min | $\vartheta_{CH_3OH}$ min | $\vartheta_{H_2O}$ min | $\vartheta_{CH_3HO_2}$ min | $\vartheta_{HCHO/HC_3OH}$ % |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 105 | 14 | $2^{30}$ | $3^{40}$*) | $4^{45}$ | — | 72 |
| | 20 | $1^{41}$ | $3^{38}$*) | $4^{51}$ | — | 70 |
| 90 | 14 | $2^{52}$ | $3^{25}$*) | $4^{55}$ | — | 95 |
| | 20 | $1^{50}$ | $4^{30}$*) | $5^{05}$ | — | 90 |
| 85 | 17 | $2^{37}$ | $5^{05}$*) | $7^{30}$ | — | 100 |
| | 25 | $2^{00}$ | $3^{55}$ | $6^{00}$ | $18^{00}$ | 98 |
| 75 | 25 | $1^{57}$ | $4^{07}$ | $6^{30}$ | $18^{00}$ | 100 |
| 75 Verdampfungskammer 95° | 25 | $1^{45}$ | $3^{40}$ | $6^{25}$ | $14^{30}$ | 98 |

*) Es entsteht eigentlich kein ausgesprochenes Maximum für $CH_3OH$.

Die Empfindlichkeit der Methode beträgt 0,05 normal Gas.cm³/ml Lösung (d.h. 0,0025 M) für HCHO und $CH_3OH$ und 0,1 n.G.cm³/ml Lösung für Nitromethan. Die Genauigkeit beträgt ± 2% und hängt von der Einspritzgenauigkeit der Lösungsprobe ab.

Die Gegenwart bis 5% $NaNO_3$ und 2% $NaNO_2$ beeinflußt die Analysenergebnisse nicht. Bei höheren $NaNO_2$-Konzentrationen erscheint ein weiteres Maximum, das die Ergebnisse aber nicht verändert.

In Bild 4 wird ein typisches Chromatogramm für eine wäßrige Lösung von 1,40 n.G.cm³ HCHO/ml; 0,60 n.G.cm³ $CH_3OH$/ml und 0,63 n.G.cm³ $CH_3NO_2$/ml, der 5% $NaNO_3$ und 3% $NaNO_2$ zugegeben worden sind, wiedergegeben.

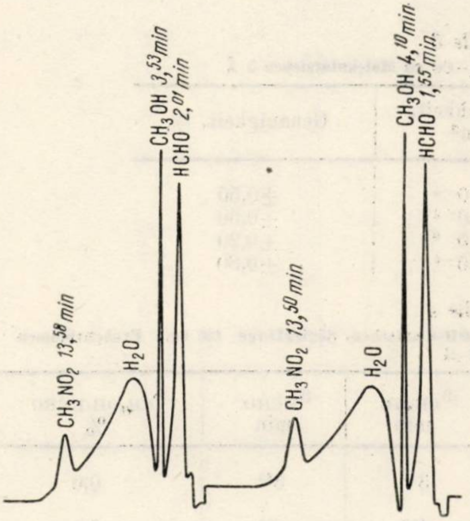


Bild 4

Revue Roumaine de Chimie, 9, 451–461 (1964)

# LA RADIOLYSE DE L'ACÉTYLÈNE EN SOLUTION

## I. L'ACTION DES RADIATIONS $\gamma$ SUR LA SOLUTION AQUEUSE D'ACÉTYLÈNE ; L'INFLUENCE DE LA DOSE D'IRRADIATION ET DU $p_H$

MARIA FITI

Institut de Physique Atomique, Bucarest, Laboratoire de Radiochimie

*Reçu le 15 mars 1964*

On présente les résultats nouveaux obtenus dans l'étude de l'action des radiations $\gamma Co^{60}$ sur la solution aqueuse d'acétylène, en présence de l'air. On a étudié le processus de radiolyse à la dose $d = 6{,}5.10^{18} - 2{,}2.10^{19}$ eV/ml.h, à la dose intégrale $D = = 1{,}5.10^{18} - 1{,}2.10^{20}$ eV/ml et pour $p_H = 0{,}9 - 12{,}5$. On a identifié comme produits principaux de la radiolyse outre le glyoxal et les peroxydes, comme il est mentionné dans la littérature, d'assez grandes quantités de produits de polymérisation. On a constaté, en tenant compte des résultats cinétiques, de la structure et de la composition des polymères que les molécules de glyoxal sont engagées dans le processus de polymérisation. Les résultats nouveaux obtenus ne peuvent pas s'expliquer par les hypothèses de Clay, Johnson et Weiss, mais ils exigent de poursuivre l'étude de ce système.

## INTRODUCTION

L'étude de l'action des radiations sur l'acétylène en phase gazeuse, a fait l'objet d'un grand nombre d'anciens travaux,[1,2,3] et elle préoccupe encore les spécialistes. [4,5,6]

L'action des radiations sur l'acétylène en solution a été peu étudiée. En 1959, Clay, Johnson et Weiss [7] ont publié les premiers une étude

---

[1] W. MUND et W. KOCH, *Bull. Soc. chim. belges*, **34**, 119 (1925).

[2] S. C. LIND et D. C. BARDWELL, *Science*, **62**, 442 (1925).

[3] S. C. LIND, D. C. BARDWELL et J. H. PERRY, *J. Amer. Chem. Soc.*, **48**, 1556 (1931).

[4] L. M. DORFMANN et A. C. WAHL, *Radiation Res.*, **10**, 680 (1959).

[5] S. C. LIND, « Radiation Chemistry of Gases », Reinhold Publ. Corporation, New York (1961).

[6] G. L. MAINS, G. NIKI et M. J. VIJNEN, *J. Phys. Chem.*, **67**, 11 (1963).

[7] P. G. CLAY, G. R. A. JOHNSON et J. WEISS, *J. Phys. Chem.*, **63**, 862 (1959).

sur l'action des radiations $\gamma$ $Co^{60}$ sur une solution aqueuse d'acétylène, avec une intensité de la dose de $3.10^{17}$ eV/ml.h et une durée d'irradiation de moins d'une heure.

Le présent travail a pour but de contribuer à l'étude du comportement d'une solution aqueuse d'acétylène dans les conditions d'une irradiation plus intense.

On a travaillé avec des intensités de la dose comprises entre $6,5.10^{18}$ et $2,2.10^{19}$ eV/ml.h et avec des doses intégrales de $D = 1,5.10^{18} - 1,2.10^{20}$ eV/ml.

On a étudié aussi l'influence du $p_H$ sur le processus de radiolyse dans un domaine plus étendu.

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

Pour obtenir des solutions aqueuses d'acétylène à soumettre à l'irradiation, on a utilisé de l'eau trois fois distillée ayant le $p_H = 7,8 - 8,2$. Pour l'étude de l'influence du $p_H$ sur la radiolyse, on a préparé des solutions avec addition de $H_2SO_4$ ou de NaOH, produits Merck p.a.

L'acétylène, soigneusement purifié par les méthodes connues, a barboté lentement dans l'eau tridistillée et a fourni des solutions saturées à la température de la chambre et d'une concentration en acétylène de 1,16 g/l ($4,5.10^{-2}$ M).

Ces solutions, ayant un $p_H \sim 8$, ont été enfermées en présence d'air dans des ampoules de verre « Rasotherme » et soumises à l'irradiation.

Le dispositif d'irradiation a permis d'exposer simultanément les ampoules à quatre intensités de la dose ; $6,5.10^{8}$ ; $8.10^{18}$; $1,2.10^{19}$ et $2,2.10^{19}$ eV/ml.h.

La détermination des doses a été effectuée par un dosimètre à $FeSO_4 . 7H_2O$, pour $G_{Fe^{3+}} = 15,6$ mol/100 eV.

Pour l'analyse des produits carbonyliques nous avons utilisé la 2—4 dinitrophénylhydrazine comme réactif spécifique du groupe carbonyle. Le précipité obtenu a été séparé par chromatographie sur papier en appliquant la méthode de Gasparič et Veceřa.[8] Les essais répétés faits avec cette méthode ont indiqué que, outre le glyoxal, il ne se forme pas d'autres aldéhydes et cétones aliphatiques. Le glyoxal a été identifié par une réaction colorée de la 2—4 dinitrophénylhydrazone correspondante.

Le dosage quantitatif du glyoxal a été effectué par une méthode gravimétrique, en utilisant aussi sa réaction avec la 2—4 dinitrophénylhydrazine et les indications de l'ouvrage de K. G. Stone.[9]

Le dosage de la quantité totale de peroxydes a été effectué par la méthode iodométrique connue ; les résultats obtenus n'ont pas été d'une bonne reproductibilité.

Les produits de polymérisation obtenus ont été déterminés quantitativement par la méthode gravimétrique.

Pour l'étude de la structure et de la composition de ces produits, nous avons effectué l'analyse élémentaire et l'analyse spectrale dans l'infra-rouge.

---

[8] J. Gasparič et M. Veceřa, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **22**, 1462 (1957).

[9] K. G. Stone, « The determination of Organic Compounds », McGraw-Hill Book Co. Inc., New York (1956).

## RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Les essais répétés, effectués dans ce travail, ont montré que dans les conditions d'irradiation mentionnées, il résulte comme produits principaux de radiolyse outre le glyoxal et les peroxydes, des produits de polymérisation.

Les premiers essais ont été effectués avec une solution aqueuse d'acétylène de $p_H = 8{,}2$, obtenue avec l'eau tridistillée et l'acétylène, sans aucune substance étrangère.

La figure 1 montre la variation de la quantité de glyoxal, notée Qgl, avec la durée d'irradiation, pour deux valeurs de l'intensité de la dose. On remarque une augmentation initiale, puis une diminution évidente de la quantité de glyoxal de la solution. Pour vérifier cette remarque, on a effectué une longue irradiation de $\sim$ 24 h. Dans la solution ainsi obtenue, le glyoxal n'est pas identifiable.

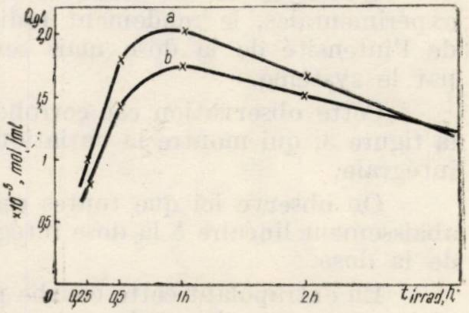


Fig. 1. — Variation de la quantité de glyoxal en fonction de la durée d'irradiation et de l'intensité de la dose
*a*) $2{,}2.10^{19}$ eV/ml.h ;
*b*) $6{,}5.10^{18}$ eV/ml. h.

Les courbes de la figure 1 montrent par extrapolation que cette diminution est totale pour une durée d'irradiation inférieure à 10 h.

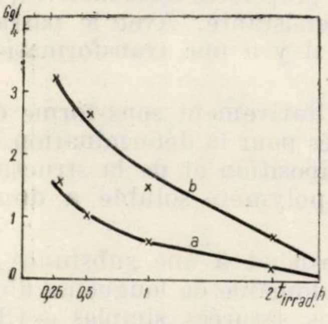


Fig. 2. — Variation du $G_{glyoxal}$ en fonction de la durée d'irradiation et de l'intensité de la dose
*a*) $2{,}2.10^{19}$ eV/ml.g ;
*b*) $6{,}5.10^{18}$ eV/ml.h.

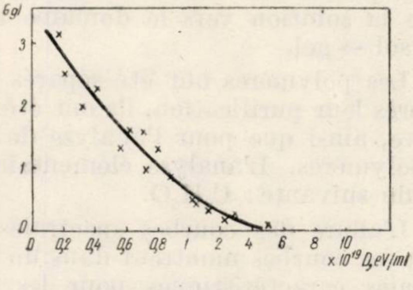


Fig. 3. — Variation du $G_{glyoxal}$ en fonction de la dose intégrale.

Cette remarque, ainsi que les résultats cinétiques de la formation des polymères, montrent, comme on pourra le voir plus loin, que la réaction de polymérisation affecte aussi les molécules de glyoxal.

La figure 2 montre la variation du rendement radiochimique du glyoxal, Ggl, avec la durée d'irradiation, pour deux valeurs de l'intensité de la dose.

On remarque un abaissement net du rendement en glyoxal avec l'augmentation de la dose, ce qui conduit aussi à l'idée de la polymérisation de ce produit.

L'analyse de ces résultats montre que, dans la limite des erreurs expérimentales, le rendement radiochimique du glyoxal ne dépend pas de l'intensité de la dose mais seulement de la dose intégrale absorbée par le système.

Cette observation est corroborée par les résultats représentés dans la figure 3, qui montre la variation du G glyoxal en fonction de la dose intégrale.

On observe ici que toutes ces valeurs, du G glyoxal, montrent un abaissement linéaire à la dose intégrale et ne dépendent pas de l'intensité de la dose.

En extrapolant cette courbe pour des doses d'irradiation inférieures, on constate que le rendement en glyoxal augmente beaucoup dans le domaine des petites doses, ce qui correspond aux résultats de Clay, Johnson et Weiss[7] (Pour $p_H = 8$ et $D = 3.10^{17}$ eV/ml, $Ggl = 6-7$ mol/100 eV).

Comme il a déjà été discuté plus haut, dans les conditions d'irradiation de ce travail il se produit aussi des processus de polymérisation en même temps que le processus d'oxydation.

Dans la solution d'acétylène de $p_H = 8,2$, étudiée au commencement, les polymères ont été observés grâce à leurs propriétés tensioactives, manifestées par la formation d'une écume persistante. Avec le passage du $p_H$ de la solution vers le domaine acide, il y a une transformation du type sol → gel.

Les polymères ont été séparés quantitativement sous forme de gel et, après leur purification, ils ont été utilisés pour la détermination quantitative, ainsi que pour l'analyse de la composition et de la structure de ces polymères. L'analyse élémentaire du polymère soluble a donné la formule suivante : $C_2H_5O$.

L'allure des courbes spectrales correspond à une substance polymère ; ces courbes montrent dans un large domaine de longueurs d'ondes, des raies caractéristiques pour les liaisons saturées simples $-CH_2-$, $-CH_3$, pour le groupe carbonyle, $C = O$, et également pour le groupe oxhydryle $-OH-$. Le spectre ne contient pas de raies caractéristiques des doubles liaisons, ce qui montre que par le processus de radiolyse l'acétylène a subi des transformations profondes.

Dans la figure 4, qui représente la quantité de polymère soluble en fonction de la durée d'irradiation, on observe que le processus de polymérisation apparaît à des doses assez intenses, que ce processus suit celui de la formation du glyoxal et devient mesurable seulement pour des doses supérieures à $3.10^{18}$ eV/ml, quand dans ce système il s'est accumulé une quantité appréciable de glyoxal.

Les courbes cinétiques représentées dans la figure 4 montrent que le processus de polymérisation n'a pas pu être observé dans les conditions d'irradiation du travail cité ,[7] parce que les doses utilisées étaient inférieures à $3{,}7.10^{18}$ eV/ml.

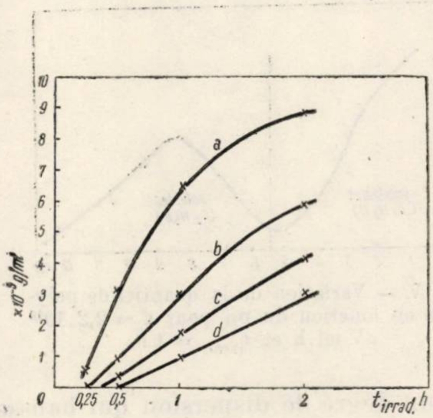


Fig. 4. — Variation de la quantité de polymère soluble en fonction de la durée d'irradiation et de l'intensité de la dose

*a*) $2{,}2.10^{19}$ eV/ml.h ; *b*) $1{,}2.10^{19}$ eV/ml.h ; *c*) $8.10^{18}$ eV/ml.h ; *d*) $6{,}5.10^{18}$ eV/ml.h.

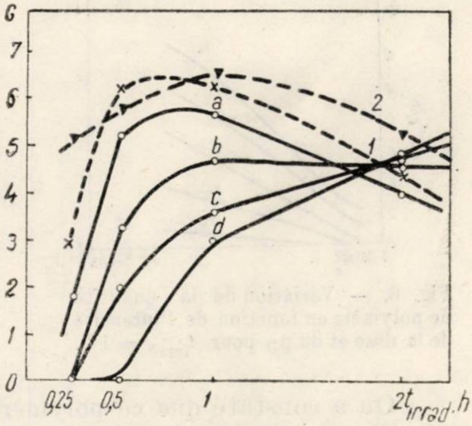


Fig. 5. — Variation du $G_{\text{polymère}}$ soluble ——— et du $G_{\text{glyoxal}} + G_{\text{polymère}}$ — — —, en fonction de la durée d'irradiation et de l'intensité de la dose

*1*) $2{,}2.10^{19}$ eV/ml.h ; *2*) $6{,}5.10^{18}$ eV/ml.h.

Le rendement radiochimique du polymère exprimé par le nombre de molécules d'acétylène comprises dans la structure du polymère est représenté, en fonction de la durée d'irradiation, par la figure 5.

Ces courbes conduisent aussi à l'idée de la polymérisation des molécules de glyoxal elles-mêmes.

Les courbes *1* et *2* de la figure 5 qui représentent la somme Ggl + Gp, montrent que le processus de radiolyse dépend de plusieurs paramètres. Il est possible que la quantité de glyoxal, qui dépend de la quantité d'oxygène du système,[7] dirige dans une grande mesure les processus de radiolyse.

Dans les conditions de notre travail, la quantité d'oxygène est limitée.

De nouveaux essais, pour lesquels l'oxygène et l'acétylène seront introduits dans le système pendant l'irradiation, éclairont ce problème.

Des résultats intéressants sur la radiolyse des solutions aqueuses d'acétylène ont été obtenus par l'étude de l'influence du $p_H$ dans ce processus.

Au commencement on a étudié les produits de la radiolyse pour les solutions neutres ou faiblement alcalines, et les résultats obtenus ont déjà fait l'objet de discussions.

Dans les cas de solutions acides, à $p_H < 5$, on a constaté par une observation visuelle que dans les solutions irradiées il s'est déposé des produits de polymérisation, insolubles, d'une couleur blanche et en une quantité qui s'accroît évidemment avec la dose d'irradiation.

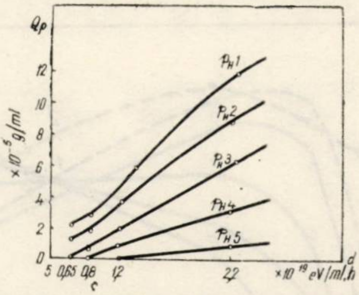


Fig. 6. — Variation de la quantité de polymère en fonction de l'intensité de la dose et du $p_H$ pour $t_{irrad} = 1$ h.

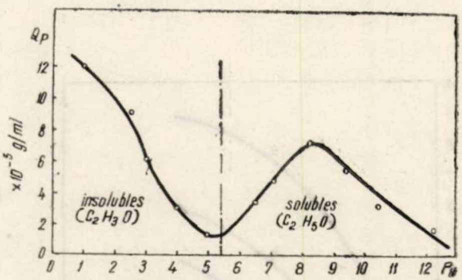


Fig. 7. — Variation de la quantité de polymère en fonction du $p_H$ pour $d = 2{,}2.10^{19}$ eV/ml.h et $t_{irrad} = 1$ h.

On a constaté que ce polymère a un degré de dispersion qui hausse avec l'augmentation du $p_H$ vers le domaine neutre.

De cette façon, dans les solutions irradiées et d'un $p_H = 4{,}5$, la dispersion du polymère a été si avancée que le polymère a été difficilement séparé par la masse filtrante G-5.

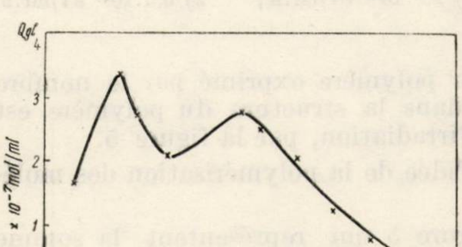


Fig. 8. — Variation de la quantité de glyoxal en fonction du $p_H$ pour $d = 2{,}2.10^{19}$ eV/ml.h et $t_{irrad} = 1$ h.

Pour $p_H > 5$, on obtient, comme il a été déjà dit, une solution colloïdale ayant des propriétés tensioactives.

Dans la figure 6 sont représentés les résultats de l'analyse quantitative de ces polymères insolubles, en fonction de la dose d'irradiation, pour différentes valeurs du $p_H$. On remarque l'augmentation de la quantité de polymères avec cette dose, et avec l'acidité de la solution. Pour de petites doses, ces polymères ne se forment pratiquement pas.

L'analyse élémentaire du produit insoluble obtenu dans le cas des solutions de $p_H = 1{,}2$, a donné la formule brute suivante : $C_2H_3O$.

Les spectres infra-rouges présentent un aspect très semblable à ceux obtenus pour les polymères solubles, ayant des raies caractéristiques pour les groupes $C = O$, $OH$, $-CH_2-$, $CH_3$.

Par l'examen des résultats de l'analyse élémentaire des polymères insolubles et solubles, on constate que les derniers ont dans leur structure beaucoup d'hydrogène, qui peut être attribué à l'existence d'un grand nombre de groupes $OH$ par rapport aux groupes $C = O$.

Dans la figure 7 on trouve les résultats de l'analyse quantitative des polymères en fonction du $p_H$. On voit que les polymères insolubles sont obtenus en grande quantité avec un $p_H < 1$, tandis que la quantité de polymères solubles présente un maximum pour $p_H = 7-9$.

Il n'existe pas de démarcation nette entre les polymères solubles et insolubles. Il faut mentionner que la solution de $p_H = 5{,}5$ contient après irradiation de petites quantités de polymères insolubles, et possède aussi les propriétés tensioactives qui sont attribuées aux polymères solubles.

Cette observation ainsi que l'augmentation du degré de dispersion du polymère, au fur et à mesure que le $p_H$ augmente, peut être associée, par conséquent, à la présence d'un grand nombre de groupes terminaux $-OH$ qui confèrent de la solubilité à ces polymères.

La figure 8 représente la variation de la quantité de glyoxal avec le $p_H$. La courbe obtenue présente deux maximums, correspondant aux $p_H = 2{,}5$ et $6{,}5$.

Les résultats représentés dans les figures 7 et 8 ont été obtenus pour une intensité de la dose de $2{,}2 . 10^{19}$ eV/ml. h et une durée d'irradiation d'une heure, pour lesquelles on obtient des quantités convenables pour les déterminations quantitatives.

On a calculé d'après les rendements radiochimiques, et les valeurs obtenues sont représentées en fonction du $p_H$, dans la figure 9.

Dans cette figure la courbe *a* montre la variation du rendement des polymères avec le $p_H$, et la courbe *b* correspond au rendement en glyoxal.

Ces courbes concernent les essais effectués avec une intensité de la dose $d = 6{,}5 . 10^{18}$ eV/ml.h et une durée d'irradiation d'une heure. La courbe *c* correspond à la somme des rendements de ces deux produits.

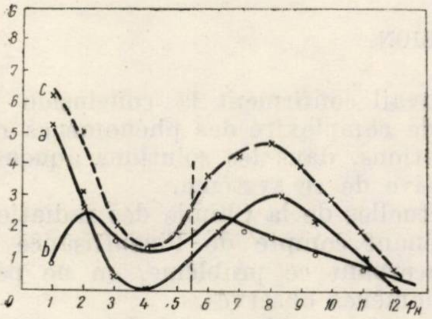


Fig. 9. — Variation de G en fonction du $p_H$, pour $d$=6,5.$10^{18}$ eV/ml et $t_{irrad}$=1 h.
*a*) $G_{glyoxal}$ ; *b*) $G_{polymère}$ ;
*c*) $G_{glyoxal} + G_{polymère}$.

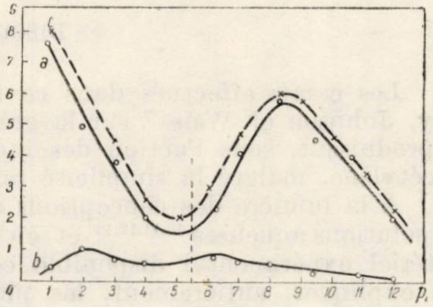


Fig. 10. — Variation de G en fonction du $p_H$ pour $d = 2{,}2 . 10^{19}$ eV/ml.h et $t_{irrad}$ = 1h
*a*) $G_{glyoxal}$ ; *b*) $G_{polymère}$ ;
*c*) $G_{glyoxal} + G_{polymère}$.

Dans la figure 10 sont représentés de la même manière les résultats obtenus avec une intensité de la dose $d = 2{,}2 . 10^{19}$ eV/ml et une durée d'irradiation d'une heure.

Comparant les résultats des figures 9 et 10 on s'aperçoit que le processus de polymérisation est évidemment prédominant pour les grandes doses, pour lesquelles il se produit en même temps une diminution du rendement en glyoxal.

Quant aux courbes *c*, ces dernières ne diffèrent pas par leur allure, mais elles concernent deux valeurs des rendements qui correspondent aux valeurs des doses utilisées. Pour la dose de $6{,}5 \cdot 10^{18}$ eV/ml, le maximum de la courbe *c* correspond à la valeur 8.

Le dosage des peroxydes qui se forment dans la solution irradiée a été effectué par la méthode iodométrique connue, utilisée pour la détermination de la quantité totale de peroxydes et de $H_2O_2$.

Les résultats obtenus par cette méthode n'ont pas eu une reproductibilité convenable, mais on peut préciser que la quantité est évidemment plus grande pour la solution acide, par rapport aux solutions neutres ou basiques. Les résultats ont une faible reproductibilité, et par conséquent ils ne sont pas représentés en fonction du $p_H$, mais on peut remarquer que le rendement de l'équivalent du peroxyde est, pour différentes valeurs du $p_H$, le suivant :

$$6 \pm 0{,}8 \text{ pour } p_H = 1\,;\ 4 \pm 0{,}6 \text{ pour } p_H = 4{,}6$$
$$\text{et baisse à } 0{,}5 \pm 0{,}2 \text{ pour } p_H = 9-12{,}5.$$

P. Clay, Johnson et Weiss ont trouvé que $G_{H_2O_2} = 0{,}2$ et qu'il reste constant avec la variation du $p_H$. Le rendement en peroxydes peut être obtenu par différence.

Le problème de l'identification et du dosage des peroxydes qui se forment dans le processus de radiolyse est difficile, mais sa résolution peut être très utile pour élucider le mécanisme des transformations qui ont lieu dans ce système.

## DISCUSSION

Les essais effectués dans ce travail confirment la conclusion de Clay, Johnson et Weiss [7] sur la grande complexité des phénomènes qui se produisent, sous l'action des radiations, dans les solutions aqueuses d'acétylène, malgré la simplicité relative de ce système.

A la lumière des conceptions actuelles de la Chimie des radiations des solutions aqueuses [10,11,12,13] et en tenant compte de l'insuffisance du matériel expérimental disponible concernant ce problème, on ne peut pas expliquer, entièrement, les phénomènes observés.

Il est bien difficile de pouvoir représenter dans un schéma unique d'équations, les réactions des produits de la radiolyse de l'eau, H, OH, $H_2O_2$, $H_2$ avec l'acétylène et l'oxygène et, d'autre part, la manière de réagir de chacun de ces produits, avec les molécules d'acétylène et d'eau.

---

[10] A. O. Allen, « The Chemistry of Water and Aqueous Solutions », D. Van Nostrand Company, New York (1961).

[11] M. A. K. Proscurnin, Trudy II Soveshchanii po radiatsionnoi khimii, Moscva Izd. ANSSSR, 1962, p. 207.

[12] P. I. Dolin et B. V. Ersiler, Trudy II Soveshchanii po radiatsionnoi khimii, Moscva Izd. ANSSSR, 1962, p. 87.

[13] R. H. Burgess et J. Y. Robb, *Trans. Faraday Soc.*, **54**, 1015 (1958).

Dans le travail cité [7] les auteurs considèrent aussi que le mécanisme de ces transformations n'est pas encore élucidé mais ils suggèrent que les produits intermédiaires sont obtenus par l'interaction de l'acétylène avec les radicaux H et OH qui se forment par la radiolyse de l'eau. Pour expliquer la formation du glyoxal et des peroxydes, les auteurs proposent le schéma de réactions suivant :

Les radicaux obtenus dans les réactions :

$$CH \equiv CH + H = HCH = CH. \qquad (1)$$
$$CH \equiv CH + OH = HOCH = CH. \qquad (2)$$

peuvent conduire ultérieurement à la formation de radicaux peroxydiques par interaction avec l'oxygène, suivant les réactions :

$$HOCH = CH. + O_2 \rightarrow HOCH = CHOO. \qquad (3)$$
$$HCH = CH. + O_2 \rightarrow HCH = CHOO. \qquad (4)$$

Puis ces produits forment, par une réaction d'élimination d'OH, des produits carbonyliques, respectivement, du glyoxal

$$HOCH = CHOO. \rightarrow CHO - CHO + OH. \qquad (5)$$

Cette réaction a été notée par R. H. Burgess et al. [13] à l'occasion de l'oxydation photochimique des hydrocarbures gazeux. Les auteurs du travail cité ,[7] à l'aide de cette réaction, essayent d'expliquer le processus de formation du glyoxal, aux rendements relativement grands, $G = 6-14$, par un mécanisme d'oxydation en chaîne.

L'oxhydryle mis en liberté dans cette réaction (5) peut participer à un nouveau cycle de réactions.

Les résultats obtenus dans notre travail ne sont pas compris dans ce schéma. La production, avec un rendement appréciable de polymères qui ne contiennent pas dans leur structure des liaisons non saturées et qui aient les propriétés déjà discutées, exige d'autres hypothèses.

Les auteurs mentionnés considèrent que par interaction de l'acétylène avec les radicaux formés dans les réactions [1,2,3,4] il peut résulter des radicaux polymériques d'après les réactions suivantes :

$$HOCH = CH. + CH \equiv CH \rightarrow HOCH = CH - CH = CH. \qquad (6)$$
$$HOCH = CHOO + CH \equiv CH \rightarrow HOCH = CHOOCH = CH. \qquad (7)$$

qui ne correspondent pas avec nos résultats.

Les résultats obtenus dans l'étude cinétique de la formation des produits principaux de radiolyse, comme, par ex., l'abaissement du Ggl au fur et à mesure que le Gp croît, de même que les résultats de l'analyse élémentaire et de la structure des polymères confirment l'idée, déjà formulée, que le processus de polymérisation engage aussi les molécules de glyoxal.

L'élaboration d'un mécanisme réel de la radiolyse est bien difficile parce que le matériel disponible jusqu'à présent est insuffisant.

Les résultats expérimentaux, concernant l'analyse spectrale, n'ont pas permis de juger si les liaisons prédominant dans la chaîne sont les liaisons C—O—C ou C—C, tandis que l'absence d'une quantité suffisante de polymères n'a pas permis la détermination du poids moléculaire et du degré de polymérisation.

Une explication complète est bien difficile lorsqu'il s'agit de l'influence du $p_H$ dans la radiolyse de ce système.

La plus grande valeur pour la somme des rendements du glyoxal et des polymères, dans le domaine de forte acidité ($p_H < 2,5$), peut être attribuée au fait déjà connu que le rendement des molécules d'eau radiolysée $G_{(-H_2O)}$ dans cet intervalle de $p_H$ est de 20—25% plus élevé que dans des solutions neutres.

Cette remarque concorde bien avec une récente hypothèse de F. S. Dainton,[14] qui fait remarquer qu'il y a beaucoup de systèmes où, aux $p_H = 0,5-3$, on constate une augmentation considérable du rendement conventionnel d'hydrogène ($G_{,H'}$) et du $G_{OH}$.

Cette augmentation est expliquée par les auteurs cités comme une conséquence des réactions du $H^+_{aq}$ avec la molécule d'eau excitée, ou avec la paire de radicaux H et OH qui existent sur la trajectoire de la particule ionisante. Ces radicaux, en absence d'ions d'hydrogène se recombinent pour refaire la molécule d'eau.

Il faut mentionner que le rendement conventionnel d'hydrogène, en concordance avec les récentes conceptions, représente la somme de toutes les espèces, équivalentes au point de vue stoechiométrique avec l'atome d'hydrogène, comprenant aussi le rendement de l'électron hydraté :

$$G_{,H'} = G_H + Ge^-_{aq}$$

Les réactions de l'hydrogène hydraté avec la molécule d'eau ou des radicaux H et OH sont formulées de la manière suivante :

$$(H + OH) + H^+_{aq} = H^+_{2aq} + OH \qquad (8)$$

$$H_2O + H^+_{aq} = H^+_{2aq} + OH \qquad (9)$$

On considère encore l'hypothèse selon laquelle l'ion $H^+_{2aq}$ peut être représenté aussi sous la forme $H_4^+O$, et qu'il diffuse dans la solution irradiée, ayant une plus petite réactivité que l'atome d'hydrogène lui-même.

De la même manière réagit aussi l'ion $OH^-_{aq}$ dans les solutions alcalines :

$$(H + OH) + OH^-_{aq} = e^-_{aq} + OH \qquad (10)$$

$$H_2O + OH^-_{aq} = e^-_{aq} + OH \qquad (11)$$

Dans le travail de F. S. Dainton [14] on remarque que ces processus se produisent dans le domaine des $p_H = 11-13,5$, ce qui ne concorde pas avec nos résultats.

On constate (figures 9 et 10) que le maximum des valeurs G est obtenu dans le domaine du $p_H = 7-9$, qui diffère du domaine discuté par Dainton [14] de $p_H = 11-13,5$.

[14] F. S. Dainton, F. R. S. and V. S. Watt, *Proc. Roy. Soc.*, **1363**, 275, 447 (1962).

Pour les solutions ayant le $p_H \sim 0,9$, ce qui correspond à la concentration de $0,8\ MH_2SO_4$, on remarque, outre l'augmentation du G, une sensibilisation préférentielle du processus de polymérisation qui est associée à la présence d'ions $H^+$ dans la solution.

Les conclusions de ce travail, concernant l'étude de la radiolyse des solutions aqueuses d'acétylène, infirment partiellement les hypothèses émises dans le travail cité,[7] mais elles sont insuffisantes pour que l'on puisse élaborer de nouvelles hypothèses susceptibles d'élucider entièrement les phénomènes observés.

Il semble nécessaire de continuer l'étude de ce système pour répondre aux multiples questions posées par ces processus radiolytiques.

Nous remercions Mr C. Renţea, qui nous a fourni les spectres infra-rouges, et Mlle M. Băcescu pour les résultats de l'analyse élémentaire.

Revue Roumaine de Chimie, 9, 451—461 (1964)

PRINTED IN RUMANIA

3

# NOTE POUR LES AUTEURS

La *Revue Roumaine de Chimie* publie des articles de chimie en anglais, français, russe, allemand ou espagnol. Les auteurs sont priés d'envoyer des articles, notes, communications et comptes rendus inédits.

Les manuscrits seront dactylographiés à deux intervalles. Les tableaux seront dactylographiés sur feuilles séparées, de même que la légende des figures. Les diagrammes seront tracés à l'encre de Chine sur papier calque. Les tableaux et les figures seront numérotés par des chiffres arabes, en nombre strictement nécessaire. Prière de ne pas inscrire les mêmes données dans les tableaux et figures. Les formules chimiques seront incluses dans le texte; en outre, elles seront transcrites sur des feuilles séparées. L'ordre des références bibliographiques sera celui de leur mention dans le texte; le nom de l'auteur sera précédé de l'initiale du prénom; les publications périodiques seront présentées suivant les prescriptions internationales. Les références seront ajoutées à la fin de l'article; elles paraîtront comme des notes, au bas de la page. Le texte sera précédé d'un résumé, comprenant 15 lignes au maximum.

L'entière responsabilité du contenu des articles appartient aux auteurs. On publie des articles dus aux collaborateurs roumains ou étrangers. Les auteurs recevront 50 tirés à part.

# TRAVAUX PARUS AUX ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

CORNEL BODEA et collab., **Tratat de biochimie vegetală**, Partea I, *Fitochimie*, vol. I (Traité de biochimie végétale, I$^{\text{ère}}$ partie. Phytochimie, I$^{\text{er}}$ vol.), 747 p. + 4 annexes + 2 planches couleurs, 41 lei.

IONEL HAIDUC, **Introducere în chimia ciclurilor anorganice** (Introduction à la chimie des cycles inorganiques), 339 p., 16 lei.

SILVIA IONESCU, **Reacţii chimice induse de radiaţiile ionizante** (Réactions chimiques produites par les radiations ionisantes), 271 p., 15 lei.

CORNELIA MOŢOC, **Acţiunea radiaţiilor nucleare asupra corpului solid** (Action sur le corps solide des radiations nucléaires), 199 p., 8,25 lei.

TIBERIU NĂŞCUŢIU, **Cromatografia pe hîrtie a substanţelor anorganice** (Chromatographie sur papier des substances inorganiques), 320 p. + 3 pl., 13,90 lei.

C. D. NENIŢESCU, I. P. CANTUNIARI et I. G. DINULESCU, **Nomenclatura chimiei organice** (Nomenclature de la chimie organique), 96 p., 19,20 lei.

G. A. RĂDULESCU, **Proprietăţile ţiţeiurilor romîneşti** (Propriétés des pétroles bruts roumains), 357 p. + 9 pl., 19,20 lei.

J. REICHEL, **Tehnologia coloranţilor antrachinonici** (Technologie des colorants antraquinoniques), 440 p. + 3 pl., 21,50 lei.

**Symposion über aktuelle Fragen der Chemie und Technologie des Zellstoffes** (**Jassy, 24.—27. September 1961**), 627 p. + 4 pl., 39 lei.

ILIE VASILESCU, **Enzimele** (Les enzymes), 429 p., 22,80 lei.

43 426

**Lei 12.—**

F 1103

# REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

TOME 9

N^os^ 8—9

Août — Septembre 1964

ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

Rev. Roumaine Chim.

9, 463—564 (1964), Bucarest

## COMITÉ DE RÉDACTION

*Rédacteur en chef :*

C. D. NENIŢESCU, membre de l'Académie de la République Populaire Roumaine.

*Rédacteurs en chef adjoints :*

A. T. BALABAN et V. E. SAHINI, membres correspondants de l'Académie de la République Populaire Roumaine.

*Collège de rédaction :*

CR. SIMIONESCU, membre de l'Académie de la République Populaire Roumaine; EM. BRATU, M. IONESCU et CONST. GH. MACAROVICI, membres correspondants de l'Académie de la République Populaire Roumaine, et Pr G. OSTROGOVICH.

La « *Revue Roumaine de Chimie* » paraît 12 fois par an.

Toute commande de l'étranger (fascicules ou abonnements) sera adressée à CARTIMEX, Boîte postale 134–135, Bucarest, Roumanie, ou à ses représentants à l'étranger.

Le prix d'un abonnement est de 120 lei.

Les manuscrits, les livres et les revues proposés en échange, ainsi que toute correspondance seront envoyés à la rédaction : 23, str. Dumbrava Roşie, Bucarest 9, Roumanie.

# REVUE ROUMAINE
# DE
# CHIMIE

Tome 9, Nos 8—9 Août—Septembre 1964

Page

E. P. STCHIPANOVA, GEORGETA POPESCU et A. A. TRAPEZNICOV, La résistance et les propriétés thixotropiques des solutions d'oléate de sodium et l'influence de l'*o*-crésol . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 465

P. SPACU, MARIA BREZEANU und C. LEPĂDATU, Über die *cis-trans*-Isomerie der Verbindung [Co Dipy$_2$Cl$_2$]Cl . . . . . . . . . . . . . . . . . . 475

MARGARETA GRIGORAŞ, NATALIA SIMIONESCU and CRISTOFOR SIMIONESCU, Inhibition of lignification processes in vegetable tissues by means of antioxidants . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 487

LAURA MĂNDĂŞESCU, ALLA PETRUŞ and I. MATEI, Synthesis of polyurethane elastomers, starting materials and intermediates. IX. The reactivity of some aromatic- and aromatic-aliphatic diisocyanates. . . . . . . . . . 491

I. MATEI and G. MANDRIC, Synthesis of polyurethane elastomers, starting materials and intermediates. X. Synthesis of 2,4,2',4'-dibenzyltetraisocyanate 501

C. BODEA and I. SILBERG, Free radicals of phenothiazines and related compounds. I. The thermal decomposition of undecachloro-1,2-dihydro-3H-phenothiazine and the free radical octachlorophenothiazinyl . . . . . . . . . . 505

CORNEL BODEA, ELENA NICOARĂ and TAMARA SALONTAI, Eschscholtzxanthone a new carotenoid with retro-structure from the *Taxus baccata* fruit . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 517

FRANCISC HODOŞAN and ALEXANDRA POP-GOCAN, Steroids in adsorbed state. I. Adsorption of certain 5α- and 5β-cholanic and etianic acid derivatives on activated alumina . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 523

NICOLAE ALMÁSI, LADISLAU SZOTYORI and MARGARETA DOMOKOS, The reaction between sodium alkoxides and α-haloketones (III). The reaction of sodium methoxide on *p*-, *m*- and *o*-nitro-α-bromopropiophenones . . . 531

LADISLAU SZOTYORI, NICOLAE ALMÁSI, LUDOVIC FEY and MARGARETA DOMOKOS, The reaction between sodium alkoxides and α-haloketones (IV). The action of sodium methoxide on *p*-, *m*- and *o*-methyl-α-bromopropiophenone . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 545

SIMON FIŞEL, AGLAIA CRĂCIUN-CIOBANU, ION POPESCU et MARGARETA PONI, Une nouvelle méthode spectrophotométrique pour la détermination du Tl(III) . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 559

*Rev. Roumaine Chim.* **9**, 463–564 (1964), Bucarest

Revue Roumaine de Chimie, 9, 465-474 (1964)

# LA RÉSISTANCE ET LES PROPRIÉTÉS THIXOTROPIQUES DES SOLUTIONS D'OLÉATE DE SODIUM ET L'INFLUENCE DE L'*o*-CRÉSOL

E. P. STCHIPANOVA, GEORGETA POPESCU et A. A. TRAPEZNICOV

Institut de Chimie Physique de l'Académie des Sciences de l'U.R.S.S.
Moscou, 31, Boulevard Lénine
et
Centre de Chimie Organique de l'Académie de la R.P.R., Bucarest,
89, Splaiul Independenţei

*Reçu le 19 mai 1964*

On a déterminé avec l'élastoviscosimètre complexe la résistance et les propriétés thixotropiques des solutions d'oléate de sodium 20% et l'influence exercée par l'*o*-crésol.

On a constaté que l'*o*-crésol ajouté en proportion de 2,5—5% détermine une augmentation de la viscosité et de la résistance de structure du système tandis que l'excès de l'*o*-crésol (10%) détermine une diminution de la viscosité et de la résistance du système. Les résultats ont été interprétés en tenant compte des modifications de la structure des micelles, modifications dues à la présence du crésol.

Maints auteurs ont étudié les solutions concentrées de savons et la variation de leurs propriétés en présence de diverses substances polaires. On a utilisé, dans ce but, diverses méthodes : mesure de viscosité, de la conductibilité électrique, spectres d'absorption, mesures rœntgénographiques, dosages volumétriques en présence de colorants, etc.

La plupart des auteurs sont arrivés à la conclusion que dans les solutions de savon se forment des micelles avec une structure qui dépend de la concentration de la solution : dans les solutions diluées, les micelles sont plutôt sphériques, tandis que, dans les solutions plus concentrées, les micelles sont allongées, lamellaires.

Les micelles de savon ont la capacité de solubiliser diverses substances non polaires ou polaires. En ce qui concerne les substances non polaires, on admet, en général, qu'elles pénètrent dans l'intérieur des micelles, mais en ce qui concerne les substances polaires les opinions sont partagées :

Selon certains auteurs,[1-7] les substances polaires, en pénétrant dans les micelles, orientent leurs groupements polaires vers la surface de la micelle, c'est-à-dire au contact de la phase aqueuse. Selon d'autres auteurs,[8] les substances polaires sont adsorbées à la surface et d'autre part pénètrent à l'intérieur des micelles.

E. Angelescu et ses collaborateurs ont obtenu des résultats intéressants [9] concernant l'influence de l'*o*-crésol sur la viscosité des différentes solutions de savons : la viscosité de la solution croît en même temps que sa concentration, en passant par un maximum. Des résultats analogues ont été obtenus avec les alcools aliphatiques par Rebinder et ses collaborateurs. [7]

En faisant appel aux méthodes rhéologiques, nous avons cherché, dans le présent travail, à éclaircir certains problèmes concernant la structure des solutions d'oléate de sodium et l'influence exercée par l'*o*-crésol.

L'application des méthodes rhéologiques à l'étude des systèmes colloïdaux concentrés complétée avec l'étude de leurs propriétés viscosimétriques et de la relaxation permettent une estimation de la résistance et des propriétés thixotropiques du système considéré.

On a montré dans une série de notes [10, 11] que les recherches sur la résistance de la structure, sur la déformation hautement élastique, sur la relaxation forcée et sur d'autres déformations représentent une aide pour la clarification de certains aspects concernant la structure des systèmes colloïdaux, des solutions de polymères et de l'influence de diverses substances ajoutées au système.

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

L'oléate de sodium (produit Bekker) a été dissout jusqu'à une teneur de 20%, à 60°, dans de l'eau distillée; on a ajouté ensuite, à la même température, de l'*o*-crésol 2,5%, 5% et 10%. La solution a été refroidie ensuite à 20°.

---

[1] W. D. HARKINS et R. W. MATTOON, *J. Chem. Phys.*, **15**, 763 (1947).

[2] W. D. HARKINS et H. I. OPPENHEIMER, *J. Chem. Phys.*, **16**, 1000 (1948).

[3] H. B. KLEVENS, *J. Chem. Phys.*, **17**, 1004 (1949).

[4] H. B. KLEVENS, *J. Chem. Phys.*, **47**, 1 (1950).

[5] P. EKWALL et K. PASSINEN, *Acta Chem. Scand.*, **7**, 1098 (1953).

[6] K. PASSINEN et P. EKWALL, *Acta Chem. Scand.*, **10**, 215 (1956).

[7] Z. N. MARKINA, K. A. POSPÉLOVA et P. A. REBINDER, Trudy vsesoiuznoi conferentsii po colloidnoi khimii, 410—419, 1956 : Z. N. MARKINA et P. A. REBINDER, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, **109**, 1156 (1956).

[8] E. ANGELESCU et T. MANOLESCU, *Koll. Zhur.*, **94**, 319 (1941).

[9] E. ANGELESCU, *Rev. chim. Acad. R.P.R.*, **7**, 21 (1962).

[10] A. A. TRAPEZNICOV et V. A. FÉDOTOVA, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, **81**, 1101 (1951); **82**, 97 (1952); **95**, 595 (1954); A. A. TRAPEZNICOV et T. G. SALOPALKINA, *Koll. Zhur.*, **19**, 232 (1957) ; *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, **118**, 994 (1958).

[11] A. A. TRAPEZNICOV et T. V. ASSONOVA, *Koll. Zhur.*, **21**, 485 (1959); T. I. ZATZÉPINA et A. A. TRAPEZNICOV, *Koll. Zhur.*, **23**, 690 (1961) ; T. I. ZATZÉPINA et A. A. TRAPEZNICOV, *Vysokomol. Soedineniya*, **3**, 113 (1961).

Les solutions ont été introduites dans l'espace compris entre les cylindres coaxiaux de l'élastoviscosimètre complexe[12] ; on a employé un régime constant pour la vitesse de déformation ($\varepsilon$ = const.). Les cylindres avaient les dimensions suivantes :

cylindre extérieur, rayon $R_2 = 1{,}495$ cm ; longueur $L_2 = 12{,}0$ cm,

cylindre intérieur, rayon $R_1 = 1{,}420$ cm ; longueur $L_1 = 7{,}96$ cm.

Vu qu'à 20° les solutions fortement visqueuses n'étaient pas tout à fait homogènes, on les a d'abord chauffées dans l'élastoviscosimètre, jusqu'à 60°. Les solutions ont été ensuite refroidies à 30°, température à laquelle on a fait toutes les recherches et qu'on a maintenue pendant 20 minutes avant le commencement des mesures.

Pour la plupart des recherches concernant la variation des propriétés thixotropes on a fait varier la période de repos (mesurée à partir du moment où le système avait atteint 30°). Pour les solutions contenant 2,5 et surtout 5 % d'*o*-crésol on a remarqué un certain écart en ce qui concerne la capacité de la solution de rétablir sa structure. D'autre part, l'interruption prolongée des mesures (pendant la nuit) et le refroidissement de la solution à 15—20° modifient les propriétés du système (il perd son homogénéité et sa clarté). Pour le ramener à son état initial, on l'a chauffé, chaque fois, à 60°, on l'a laissé en repos pendant 20 minutes à cette température et ensuite on a abaissé la température à 30°. De cette manière on a établi que la résistance de la structure obtenue par chauffage préliminaire à 60° est beaucoup plus grande que la résistance de la structure sans chauffage préliminaire (tableau 3).

## RÉSULTATS

Les courbes inscrites dans les figures 1 et 2 représentent la corrélation de la tension de cisaillement avec le temps de déformation $P$ ($\tau$) pour les solutions d'oléate de sodium 20 % et pour celles d'oléate de sodium 20 % + 2,5 % *o*-crésol.

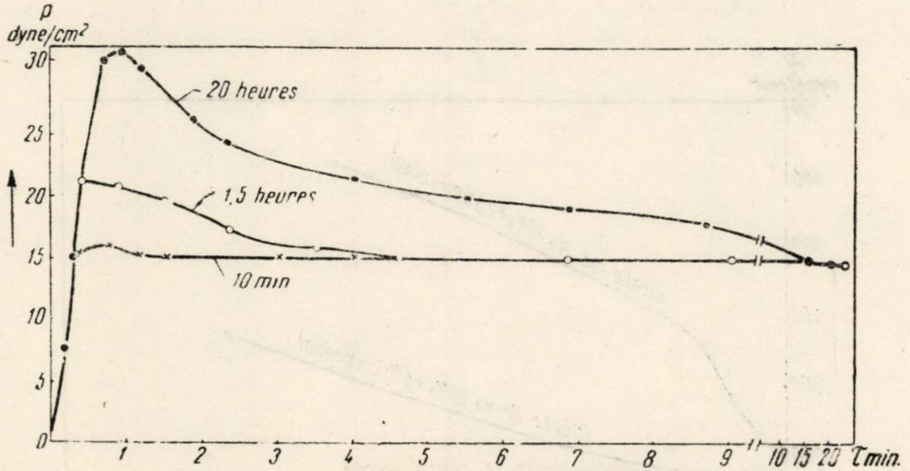


Fig. 1. — Courbes $P$ ($\tau$) pour la solution d'oléate de sodium 20 %, à différents temps de repos ; $\dot{\varepsilon} = 0{,}05\ \mathrm{sec}^{-1}$.

Au début, la tension de cisaillement passe par un maximum $P = P_r$, caractéristique pour la résistance de la structure, décroît ensuite et atteint une valeur stationnaire $P = P_s$, correspondant à la viscosité d'écoule-

---

[12] A. A. TRAPEZNICOV, *Vestnik Akad. Nauk S.S.S.R.*, **6**, 70 (1960).

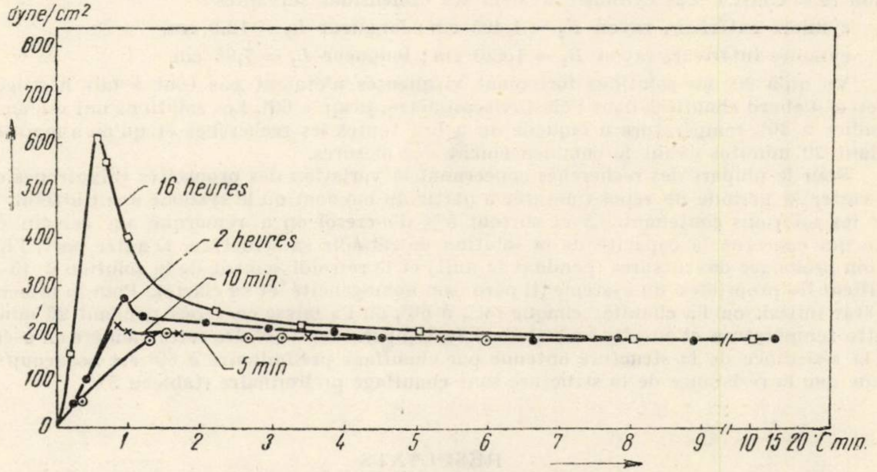


Fig. 2. — Courbes $P$ ($\tau$) pour la solution d'oléate de sodium 20 % + 2,5 % *o*-crésol, à différents temps de repos ; $\dot{\varepsilon} = 0{,}015$ sec$^{-1}$.

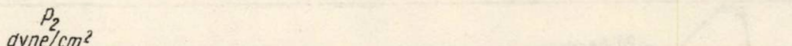


Fig. 3. — La corrélation entre $P_r$ et le temps de repos $\tau$, pour la solution pure d'oléate de sodium 20 % et additionné d'*o*-crésol.

ment, qu'on observe d'habitude dans les expériences viscosimétriques. Le maximum signalé présente une importance spéciale pour l'estimation des caractéristiques structurales du système.

Conformément à ce qui a été déjà signalé, [7] la solution d'oléate de sodium 20% ne possède pas à première vue des propriétés structurales et thixotropiques. Pourtant, la présence du maximum $P_r$ sur la courbe $P(\tau)$ serait une preuve que la solution aurait une certaine structure et des propriétés thixotropiques, quoique le temps nécessaire pour rétablir cette structure ne dépasse pas une heure.

Pour les solutions contenant différentes quantités d'*o*-crésol, on pourrait estimer les propriétés thixotropiques par la dépendance qui existe entre la résistance ($P_r$) et le temps de repos du système (fig. 3).

En comparant, pour différentes solutions, $P_s$ avec la valeur calculée et la viscosité $\left(\text{à l'aide de la formule } \eta = \frac{P_s}{\dot{\varepsilon}}\right)$ (tableau 1), on arrive à la conclusion que la viscosité croît remarquablement en ajoutant de nouvelles quantités d'*o*-crésol et passe par un maximum (en fonction de $\dot{\varepsilon}$) pour l'addition de 2,5 –5% d'*o*-crésol. La différence entre les divers systèmes est plus évidente pour des gradients moindres de vitesse, pour lesquels la structure est moins détruite.

*Tableau 1*

**Influence de la concentration en *o*-crésol sur la viscosité de la solution d'oléate de sodium 20%**

| $\dot{\varepsilon}$ sec$^{-1}$ | $\eta$ poise | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 0% | 2,5% | 5% | 10% |
| 0,015 | 553 | 12 800 | 10 000 | 21 |
| 0,15 | 166 | 2 600 | 2 800 | 3 |

La comparaison entre le comportement de l'oléate de sodium 20% avec et sans addition de 2,5% d'*o*-crésol conduit à la même conclusion, pour un intervalle large de gradients de vitesse.

*Tableau 2*

**Influence du gradient de vitesse sur la viscosité des solutions**

| $\dot{\varepsilon}$ sec$^{-1}$ | $\eta$ poise | |
|---|---|---|
| | 20% oléate de sodium | 20% oléate de sodium + 2,5% *o*-crésol |
| 0,015 | 553 | 12 800 |
| 0,154 | 166 | 2 620 |
| 0,341 | 188 | 1 450 |
| 0,516 | 119 | 1 170 |
| 1,538 | 42 | 430 |
| 2,29 | 31 | 423 |
| 5,16 | 18 | 201 |
| 15,38 | 7,9 | 68 |
| 34,1 | 4,2 | 43 |

Les résultats sont en parfait accord avec les données viscosimétriques antérieures. [9]

La comparaison des courbes inscrites dans la figure 3 montre que la résistance structurale de la solution en présence de 2,5% *o*-crésol dépasse notablement celle de la solution contenant 5% *o*-crésol. Pourtant, la structure de la première solution possède une thixotropie plus accentuée qui se rétablit plus vite et plus complètement après un certain temps de repos (quoique 16 heures ne suffisent pas pour un rétablissement complet). Cela signifie que les particules colloïdales (les micelles) sont plus mobiles dans la solution à 2,5% d'*o*-crésol que dans la solution à 5% d'*o*-crésol.

Le système contenant 5% d'*o*-crésol est plus faible et rétablit plus lentement sa thyxotropie. Toutefois, en refroidissant la solution après chauffage à 60°, pour le même temps de repos, la structure se rétablit en plus grande partie et devient beaucoup plus résistante que sans chauffage préalable (tableau 3).

*Tableau 3*

**Influence du chauffage préalable sur la résistance de la structure de la solution d'oléate de sodium 20% additionnée de 5% *o*-crésol**

$\dot{\varepsilon} = 0{,}051 \text{ sec}^{-1}$

| Temps de repos $\tau$ | $P$ dynes/cm$^2$ | |
|---|---|---|
| | sans chauffage préalable | avec chauffage préalable |
| 20 minutes | 172 | 354 |
| 45 minutes | 172 | 860 |
| 2 heures | 172 | 1180 |
| 20 heures | 384 | 1330 |

Ce processus (la formation de la structure) est la cause d'une augmentation de la résistance plus marquante même que pour la solution contenant 2,5% *o*-crésol.

Ces constatations prouvent que l'étude de la résistance des solutions de savon et l'influence exercée par les diverses substances ajoutées peuvent fournir de nouvelles informations sur la structure, comparables avec les mesures de viscosité.

## DISCUSSION DES RÉSULTATS

L'augmentation de la résistance structurale du système sous l'influence du crésol peut être attribuée soit à un agrandissement des forces de liaison entre les particules, soit à un agrandissement de leur densité (nombre de particules par unité de volume). Pour les systèmes disperses du type pâtes de pigments, l'augmentation de leur résistance pour les faibles additions est souvent attribuée à leur accroissement numérique à cause de la peptisation répétée des agrégats dans les conditions qui maintiennent les liaisons entre les particules dans les positions non saturées situées à leur surface.[13] Cette explication est peu probable pour les solutions aqueuses de savon en présence de l'*o*-crésol, parce que l'adsorption des groupements polaires phénoliques à la surface hydrophile des micelles ne conduirait pas à leur peptisation mais plutôt à leur coagulation due à l'interaction entre les parties non polaires du phénol. Même si l'adsorption du noyau benzénique non polaire sur les chaînes hydrocarbonées non polaires du savon dirigeait les groupements (hydroxyliques) de la substance ajoutée vers la phase aqueuse et conduisait à la peptisation des micelles, il y aurait en même temps une rupture des liaisons intermicellaires, c'est-à-dire une diminution de la résistance et de la viscosité du système. Ce mécanisme expliquerait difficilement l'allure des courbes ayant un maximum de la résistance structurale.

D'autre part, semble plausible l'hypothèse de certains auteurs qui considèrent possible la pénétration des molécules polaires dans les micelles et leur orientation parallèlement aux chaînes des molécules de savon.

En admettant dans ce mécanisme de pénétration de l'*o*-crésol dans les micelles d'oléate de sodium, il faut tenir compte que le poids moléculaire de l'*o*-crésol, $M = 108$, est approximativement 3 fois plus petit que celui de l'oléate de sodium, $M = 304$. En admettant donc que 2,5% d'*o*-crésol pénètre dans les micelles d'oléate et que la grandeur moyenne des micelles ne varie pas, il faut admettre qu'en même temps approximativement 7,5/ (en poids) d'oléate doit être éloigné des micelles. Ces molécules d'oléate donnent naissance à de nouvelles micelles avec de l'*o*-crésol incorporé, ce qui conduit à la conclusion que le nombre total des micelles augmente à 25 –30%, ce qui équivaut à un agrandissement de 20% pour la concentration (à 25 –27,5%) d'oléate et par conséquent le degré de structure est remarquablement augmenté. Ceci expliquerait l'agrandissement de la résistance et de la viscosité.

L'augmentation du nombre des micelles favorise leur agrégation en déterminant une structure plus résistante. On pourrait bien admettre qu'elles seraient en même temps capables non seulement de former de nouvelles micelles mais aussi de s'adjoindre à celles déjà existantes qui deviendraient ainsi plus asymétriques (fig. 4).

L'accroissement du degré de l'anisodiamétrie des particules et par conséquent de leur résistance structurale conduirait à la formation de gel (fig. 5).

Le processus deviendrait encore plus évident si l'on ajoute 5% d'*o*-crésol. A ce qu'il paraît, l'hypothèse est confirmée par les valeurs obtenues pour $P_r$ et $P_s$ : plus grandes pour le système à *o*-crésol, préparé par chauffage préalable à 60° et puis par refroidissement à 30°, que pour le système à 2,5% *o*-crésol (tableau 4), quoique le système à 5% *o*-crésol soit plus faible et doué d'une structure qui se rétablit difficilement. Pourtant pour 10% d'*o*-crésol la résistance décroît, devenant nulle, et la viscosité décroît

---

[13] A. A. Trapeznicov et P. N. Cherbacova, *Koll. Zhur.*, **24**, 624 (1962); A. A. Trapeznicov et M. A. Tchoupéev, *Lakokrasotchnye materialy i ikh primenenie*, **5**, 17 (1962).

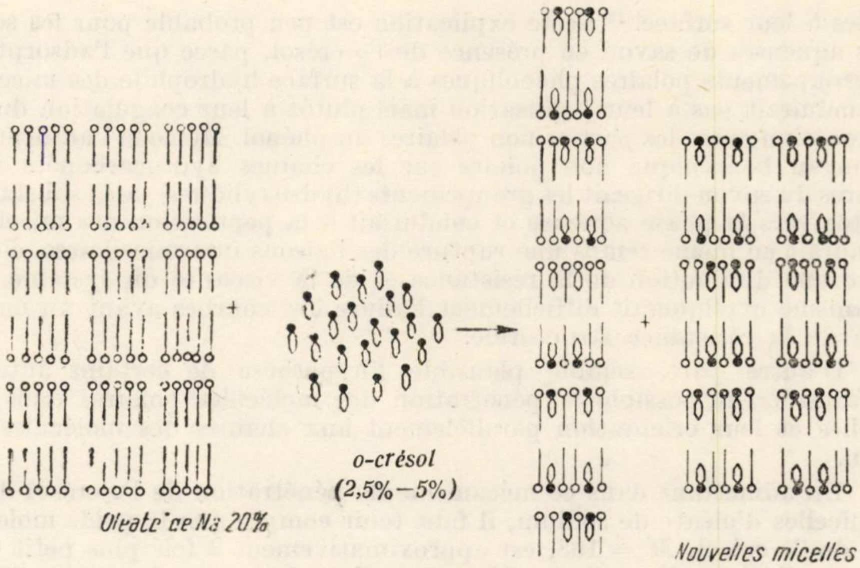

+
o-crésol
(2,5%–5%)
+
Oléate de Na 20%
Nouvelles micelles

Fig. 4. — Schéma représentant la modification structurale et le nombre de micelles contenues dans la solution d'oléate de sodium en présence de 2,5—5 % o-crésol.

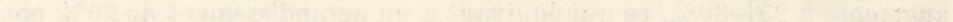

+
Crésol
(2,5%–5%)
Oléate de Na 20%

Fig. 5. — Schéma représentant l'accroissement de la résistance structurale de l'oléate de sodium (additionné de 2,5—5 % o-crésol) dû à l'accroissement de l'anisodiamétrie micellaire.

aussi notablement. Ceci est évidemment dû à l'excès d'*o*-crésol qui, pénétrant dans la micelle, commence à la détruire. Les molécules d'*o*-crésol étant plus courtes que celles d'oléate, à la place même où se trouve la molécule d'*o*-crésol les extrémités des molécules d'oléate cessent d'interactionner et l'énergie libre des molécules augmente.

*Tableau 4*

**La valeur de la résistance structurale $P_r$ et de la tension stationnaire d'écoulement $P_s$ pour les systèmes à 2,5% et 5% *o*-crésol, préparés en régime optimum**

| τ temps de repos | $P_r$ dynes/cm² | | $P_s$ dynes/cm² | |
|---|---|---|---|---|
| | 2,5% | 5% | 2,5% | 5% |
| 25 minutes | 213 | 354 | 192 | 220 |
| 45 minutes | 222 | 860 | 192 | 242 |
| 4 heures | 273 | 1180 | 192 | 222 |
| 24 heures | 810 | 1330 | 192 | — |

En ajoutant trop d'*o*-crésol, celui-ci détruit les micelles lamellaires d'oléate, qui deviennent instables et se transforment en micelles sphériques à l'anisodiamétrie moins accentuée (fig. 6).

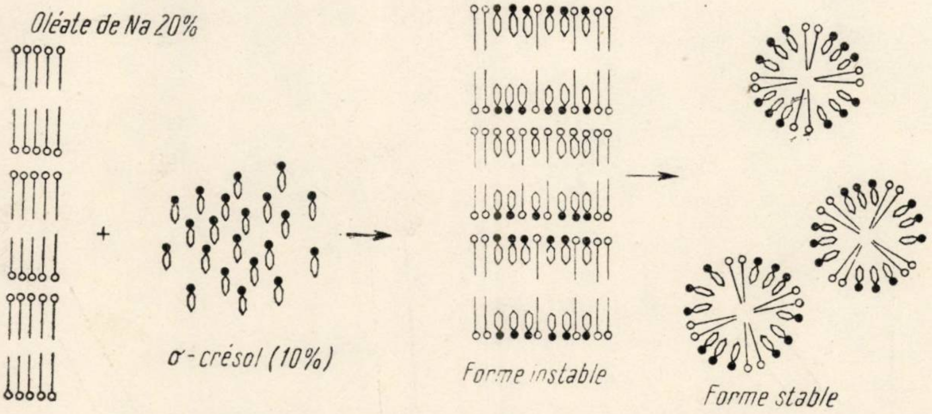


Fig. 6. — Schéma du processus de la transformation des micelles lamellaires instables en micelles sphériques stables, par l'addition d'un excès d'*o*-crésol (10%).

L'interaction des micelles étant beaucoup affaiblie, la résistance et la viscosité du système baissent brusquement. La solution à 10% *o*-crésol étant complètement transparente dénote un appauvrissement considérable en nouvelles micelles (qui augmentent d'habitude l'aspect trouble) et que donc l'émulsion du savon avec l'alcool serait peu probable.

## CONCLUSIONS

1. La solution aqueuse 20% d'oléate de sodium est douée de résistance et de propriétés thixotropiques.

2. En ajoutant 2,5 –5% d'*o*-crésol à la solution d'oléate de sodium, non seulement la viscosité, mais aussi la résistance structurale du système augmentent. Cette action de l'*o*-crésol s'explique en admettant que les molécules d'*o*-crésol pénètrent dans l'intérieur des micelles et substituent une quantité équivalente de savon formant de nouvelles micelles. De cette manière, le nombre total de micelles par unité de volume augmente et, d'autre part, en augmentant la longueur des micelles existantes dans le système, leur asymétrie (l'anisodiamétrie) devient plus marquante.

3. Un excès d'*o*-crésol (10%) abaisse la viscosité et la résistance du système, ce qui s'explique par la destruction des micelles lamellaires à cause de leur instabilité, due à la pénétration d'une grande quantité d'*o*-crésol et à leur transformation en micelles sphériques, moins anisodiamétriques, moins stables.

Les auteurs expriment leurs remerciements chaleureux à T. I. Zatzépina, candidat ès sciences techniques, pour les discussions tellement précieuses et pour tout l'appui accordé.

Revue Roumaine de Chimie, 9, 475–485 (1964)

# ÜBER DIE *CIS-TRANS*-ISOMERIE DER VERBINDUNG $[Co\ Dipy_2Cl_2]\ Cl$

P. SPACU, MARIA BREZEANU und C. LEPĂDATU

Forschungsinstitut für Anorganische Chemie der Akademie der RVR

*Eingegangen am 16. Mai 1964*

Die *cis-trans*-Isomerie der Verbindung $[Co\ Dipy_2Cl_2]Cl$ wird an Hand der Schwingungsspektren, der elektronischen Spektren und des optischen Dichroismus untersucht.

Die Isomerie dieser Verbindungen wurde mit Hilfe der IR-Spektren gedeutet. Es wurden die elektronischen Spektren im UV- und sichtbaren Bereich gedeutet, in denen Banden des Liganden und des Zentralatoms auftreten. Außerdem wurde der optische Dichroismus dieser beiden Isomeren untersucht. Alle Erörterungen zeitigen dasselbe Ergebnis.

In zwei früheren Arbeiten[1, 2] zeigten wir, wie zwei Co(III)-Komplexe erhalten werden, die zwar dieselbe Konstitutionsformel $[Co\ Dipy_2Cl_2]\ Cl$ aufweisen, aber sich durch verschiedene Farben — rosa und violett — unterscheiden, sowie dadurch, daß die violette Verbindung als Kristallhydrat $[Co\ Dipy_2Cl_2]\ Cl \cdot 7\ H_2O$ aus der Lösung ausscheidet, während die rosa Verbindung wasserfrei ist.

Zweck dieser Arbeit war, die Absorptionsspektren dieser beiden Verbindungen zu studieren, um die Frage ihres Isomerieverhältnisses zu klären.

Wie bekannt, sind die IR-Spektren der geometrischen Isomere voneinander verschieden und zwar weil im Spektrum des *cis*-Isomeren die Bandenanzahl größer ist.

Die überzähligen Banden wurden entweder der Wechselwirkung Ligand-Elementarzelle des Kristalls, [3] oder der Wechselwirkung Ligand-Ligand innerhalb desselben Komplexmoleküls[4, 5] zugeschrieben. Anderer-

---

[1] P. SPACU, C. GHEORGHIU, M. BREZEANU und S. POPESCU, *Studii şi Cercetări Chim., Acad. R.P.R.*, **3** (1957).

[2] P. SPACU, C. GHEORGHIU, M. BREZEANU und S. POPESCU, *Anal. Univ., Buc.*, **19** (1958).

[3] J. LEWIS und R. WILKINS, Modern coordination chemistry, V. Kap. Izd. I. L. Moskau 1963, S. 345.

[4] V. SAHINI und Z. SIMON, *Studii şi Cercetări Chim., Acad. R.P.R.*, **3**, 573 (1961).

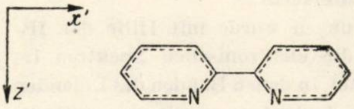
[5] T. ONCESCU und V. SAHINI, *Studii şi Cercetări Chim., Acad. R.P.R.*, **4**, 663 (1961).

seits wurde diese Tatsache mit der Anzahl der aktiven Schwingungsklassen der Mikrosymmetrie eines jeden Isomeren[6, 7] in Zusammenhang gebracht.

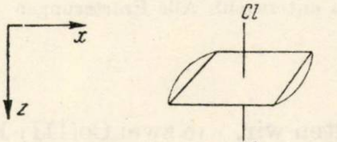
Die Isomerie dieser Verbindungen ist auch an Hand der Intensitätsunterschiede der Absorptionsbanden der beiden Isomere[8] erörtert worden. Man kann diese Intensitätsunterschiede erklären, indem die Aktivität der Normalschwingungen der freien und gebundenen Liganden untersucht wird.

## I. SCHWINGUNGSSPEKTREN

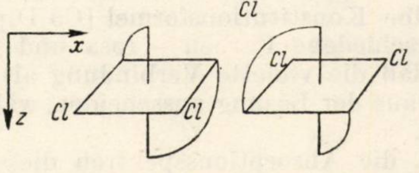
Im folgenden soll die Stereoisomerie der Verbindung $[Co\,Dipy_2Cl_2]\,Cl$ durch die beiden erwähnten Methoden erforscht werden. Das Komplexion $[Co\,Dipy_2Cl_2]^+$ (Hybridisierung $d^2sp^3$) kann räumlich folgendermaßen angeordnet sein



$\alpha\alpha'$-Dipy koordiniert ($C_{2v}$)



*trans* ($V_h \equiv D_{2h}$)



*cis* ($C_2$)

Mit einem Theorem der Gruppentheorie, das in der Molekularspektroskopie zum Studium der isotopischen Effekte[9] herangezogen wird, kann Tabelle 1 über die Korrelation der Schwingungsklassen aufgestellt werden.

Für die Aufstellung der Tabelle 1 sind die Schnittpunkte folgender Mengen vorgenommen worden.

$$C_{2v}(\alpha\alpha'\mathrm{Dipy}) \cap V_h(\mathit{trans}) \neq \theta,\ (x = z',\ z = y',\ y = x'),$$

$$C_2^{z'}(\alpha\alpha'\mathrm{Dipy}) = C_2^{x}(\mathit{trans}) \text{ und } V_h(\mathit{trans}) \cap C_2(\mathit{cis}) = C_2^{y}$$

---

[6] I. MURGULESCU, V. SAHINI und L. BOLFA, *Studii şi Cercetări Chim., Acad. R.P.R.*, 4, 585 (1961).

[7] P. SPACU, M. TEODORESCU und C. LEPĂDATU, *Rev. Roumaine Chim.*, **1**, 35 (1964).

[8] P. SPACU, C. LEPĂDATU und MARGARETA TEODORESCU (unter Druck).

[9] E. WILSON, D. DECIUS und P. CROSS, „Molecular vibrations", 8. Kap., Izd. I. L., Moskau, 1960, S. 174.

*Tabelle 1*

| Dipy ($C_{2v}$) | *Cis* ($C_2$) | *Trans* ($V_h$) |
|---|---|---|
| $A_1$ | $A$<br>$B$ | $(A_g)$<br>$B_{3u}$ |
| $(A_2)$ | $B$<br>$A$ | $(B_{3g})$<br>$(A_u)$ |
| $B_1$ | $B$<br>$A$ | $(B_{1g})$<br>$B_{2u}$ |
| $B_2$ | $A$<br>$B$ | $(B_{2g})$<br>$B_{1u}$ |

(die eingeklammerten Schwingungsklassen sind im IR-Bereich inaktiv).

Hinsichtlich der Klassenaktivität ist zu erwarten, daß die Banden mit Intensitätsunterschieden im Spektrum des *trans*-Isomeren kleinere Maxima aufweisen.

Die Schlußfolgerungen sind gleich, unabhängig davon wie die Mengenschnittpunkte betrachtet wurden.

Beispiel: $C_2^{z'}$ (αα'Dipy) = $C_2^y$(*trans*), $V_h$(*trans*) $\cap$ $C_2$ (*cis*) = $C_2^z$

Die Bestimmungen wurden mit einem Spektrophotometer UR 10 nach K. Zeiß, Jena, als KBr-Preßlinge aufgenommen.

In Tabelle 2 sind die Werte der Absorptionsmaxima und der Transmission in Prozenten des Bereiches 700 –1700 $cm^{-1}$ angeführt.

*Tabelle 2*

| Absorptionsmaxima, $cm^{-1}$ | | | Transmission % | | | Transmissionsdifferenz I–II |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Dipy | I rot | II violett | Dipy | I rot | II violett | |
| 742 | 732 | 730 | 67 | 67 | 55 | +22 |
| 760 | 755 | — | 100 | 50 | — | |
| | 777 | 774 | | 91 | 78 | +13 |
| 815 gedämpft | 812 | 807 | 17 | 28 | 21 | +7 |
| 850 gedämpft | 830 | — | 19 | 37 | — | |
| 899 | 898 | 900 | 38 | 20 | 24 | −4 |
| | 905 | — | | 20 | — | |
| | 913 | — | | 30 | — | |
| 989 | 979 | 975 | 60 | 20 | 18 | +2 |
| | 983 | — | | 22 | — | |
| | 1005 | — | | 23 | — | |
| 1046 | | | 75 | 29 | — | |
| | 1020 | — | | 31 | 30 | +1 |
| | 1030 | 1030 | | 35 | 36 | −1 |
| | 1042 | 1040 | | | | |

*Tabelle 2 (Fortsetzung)*

| Absorptionsmaxima, cm$^{-1}$ | | | Transmission % | | | Transmissionsdifferenz I-II |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Dipy | I rot | II violett | Dipy | I rot | II violett | |
| 1070 | 1070 | 1070 | 50 | 30 | 30 | 0 |
| 1090 | | | | | | |
| 1095 | 1080 | 1080 | 67 | 31 | 34 | −3 |
| 1145 | 1115 | 1115 | 54 | 29 | 35 | −6 |
| | 1132 | 1130 | | 26 | 28 | −2 |
| 1175 | 1168 | 1163 | 35 | 38 | 42 | −4 |
| | 1180 | 1173 | | 33 | 37 | −1 |
| 1210 | 1234 | 1230 | 44 | 66 | 26 | +40 |
| 1259 | 1256 | 1253 | 74 | 44 | 38 | +6 |
| 1278 | 1290 | 1290 | 38 | 31 | 28 | +3 |
| 1320 gedämpft | 1324 | 1322 | 40 | 51 | 52 | −1 |
| 1425 | 1440 | 1435 | 92 | 46 | 47 | −1 |
| 1463 | 1460 | 1458 | 98 | 74 | 67 | +7 |
| 1466 | 1483 | 1480 | | 54 | 53 | +1 |
| 1568 | 1578 | 1578 | 80 | 39 | 28 | +11 |
| 1592 | 1620 | 1620 | 92 | 73 | 54 | +21 |
| 1650 | 1653 | 1650 | 34 | 94 | 30 | +64 |
| 1680 | 1680 | — | 49 | 92 | — | +92 |

Aus Obigem ist zu entnehmen:

— Einige überzählige Banden im Spektrum der roten Verbindung verleihen dieser die *cis*-Symmetrie.

— Große Intensitätsunterschiede, die die Registrierfehler des Apparates übertreffen, kommen bei den Banden im Bereiche 742, 1220, 1592, 1650 und 1680 cm$^{-1}$ vor.

— Durch die Untersuchung der Bandenaktivität und der Korrelation freier Ligand – gebundener Ligand (Tabelle 1) wird dem violetten Isomeren die *trans*-Symmetrie zugesprochen.

Erwartungsgemäß führen beide Methoden zu denselben Ergebnissen.

## II. ELEKTRONISCHE SPEKTREN

Die Absorptionsspektren der beiden Isomere im UV- und sichtbaren Bereiche wurden mit einem Spektrophotometer Universal Zeiß VSU 1 im Bereiche zwischen 220 und 700 mμ bestimmt. Es kamen äquimolare alkoholische (Methanol-) Lösungen der beiden Isomere zur Anwendung.

Die Bestimmungsergebnisse sind in Tabelle 3 und Bild 1 und 2 angeführt.

Die zwei Banden, die in den Spektren beider Isomeren im UV-Bereich auftreten, entsprechen der Bande I des freien $\alpha\alpha'$-Dipy (280 mμ log $\varepsilon =$

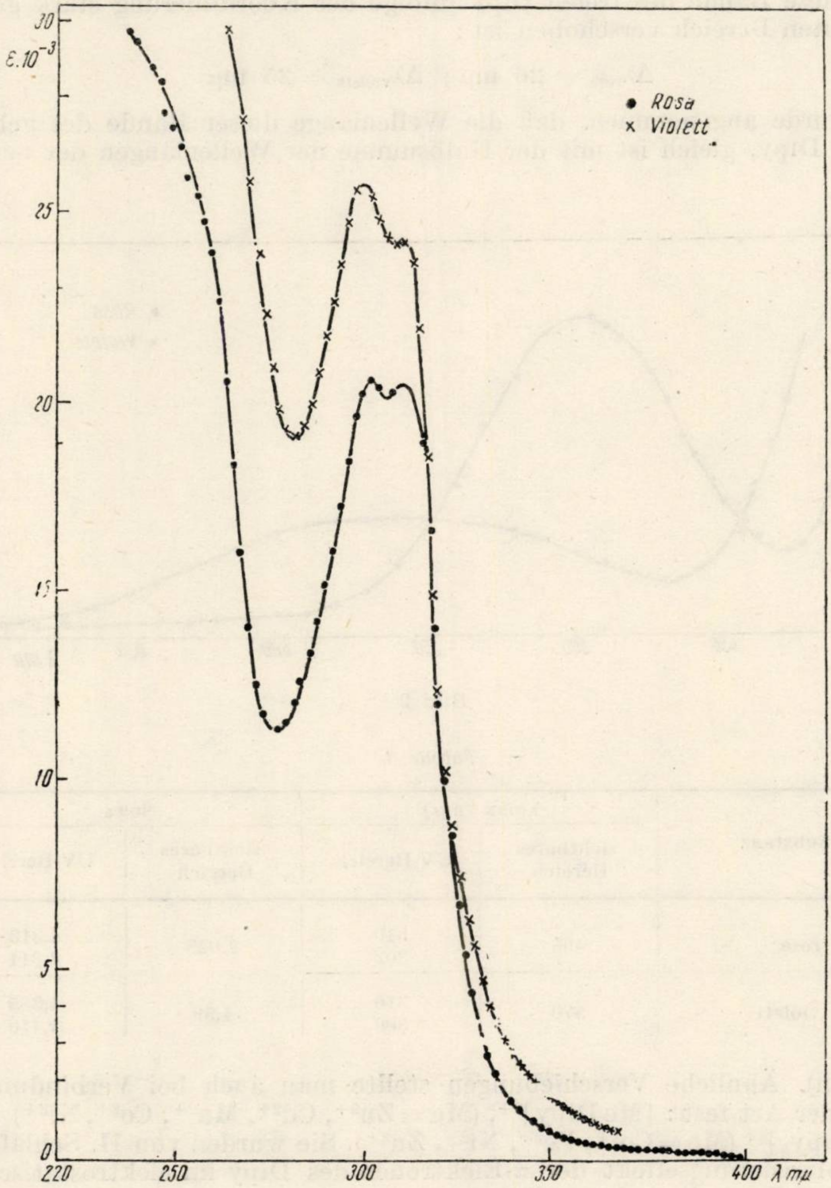

30
$\varepsilon.10^{-3}$
25
20
15
10
5
0
220
250
300
350
400 λ mμ
● Rosa
× Violett

Bild 1

= 4,12).[10] Die Spaltung dieser Bande wurde von K. Sone und Mitarbeiter[11] als eine Oszillationsstruktur derselben ausgelegt. Es wird bemerkt, daß diese Bande des freien Dipy infolge der Koordinierung stark gegen den roten Bereich verschoben ist:

$$\Delta\lambda_{\text{rosa}} = 26 \text{ m}\mu \text{ ; } \Delta\lambda_{\text{violett}} = 25 \text{ m}\mu$$

(Es wurde angenommen, daß die Wellenlänge dieser Bande des gebundenen Dipy, gleich ist mit der Halbsumme der Wellenlängen der beiden Banden). Ähnliche Verschiebungen stellte man auch bei Verbindungen folgender Art fest: $[\text{Me Dipy}]^{2+}$, ($\text{Me} = \text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$) und $[\text{Me Dipy}_3]^{3+}$ ($\text{Me} = \text{Co}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$). Sie wurden von H. Schläfer[10] als Polarisierungseffekt der $\pi$-Elektronen des Dipy im elektrostatischen Feld des Zentralions betrachtet.

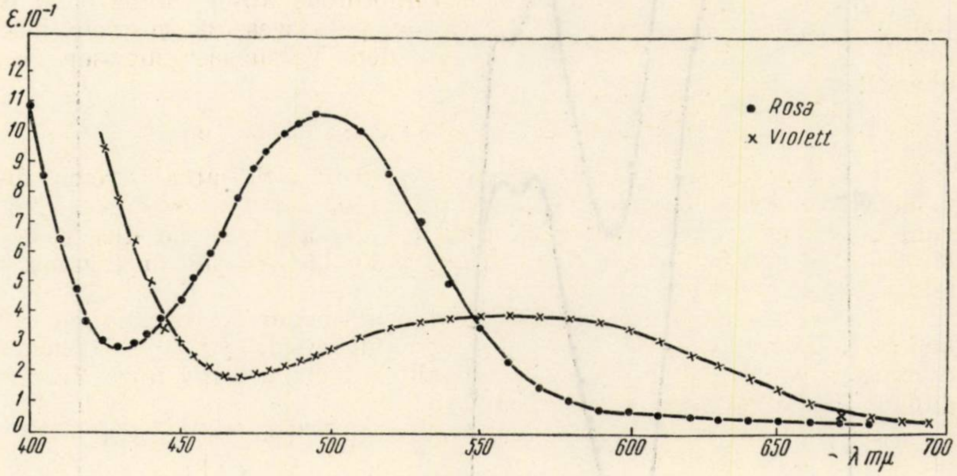


Bild 2

*Tabelle 3*

| Substanz | λmax (mμ) | | log ε | |
|---|---|---|---|---|
| | sichtbares Bereich | UV-Bereich | sichtbares Bereich | UV-Bereich |
| rosa | 495 | 310<br>302 | 2,025 | 4,313<br>4,311 |
| violett | 570 | 310<br>300 | 1,59 | 4,385<br>4,410 |

---

[10] H. L. SCHLÄFER, *Z. phys. Chem.* (*N.F.*) *Leipzig*, **8**, 373 (1956).

[11] K. SONE, P. KRUHOLZ und H. STAMMREICH, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 777 (1955).

Durch die Störungsmethode, unter Verwendung der F.E.M.O. (das Stickstoffatom in den Zyklen des Dipy wurde wie ein Kohlenstoffatom betrachtet, d.h. die Wheland-Pauling-Parameter[12] betragen $h_N = 0$, $k_{C-N} = 1$), schätzt der Verfasser quantitativ die Verschiebung der Ligandenbanden, und berechnet den Störeffekt, der vom Felde des Zentralions auf das System der energetischen Terme ausgeübt wird, zwischen denen der Übergang der $\pi$-Elektronen stattfindet.

Wird der Abstand Metall-Ligand 2,2 Å angenommen, so beträgt die Verschiebung der ersten Bande ungefähr $| \delta \Delta E | = 0{,}184\ Z_{ef} \cdot 10^{-12}$ erg.

Wird die von den Chlorionen hervorgerufene Abschirmung nicht in Betracht gezogen und wird für $Co^{3+}$ $Z_{ef} = 3$ vorausgesetzt, so erhält man für $\delta \tilde{\nu}_{theor.} = 2{,}77 . 10^3\ cm^{-1}$, was mit den Versuchsergebnissen gut übereinstimmt:

$$\delta \tilde{\nu}_{violett} = 2{,}9 . 10^3\ cm^{-1}, \qquad \delta \tilde{\nu}_{rosa} = 3{,}1 . 10^3\ cm^{-1}$$

Die verhältnismäßig schwachen Banden im sichtbaren Bereich, die in den Spektren der beiden Isomere auftreten, stammen wahrscheinlich vom Übergang zwischen den Termen des Zentralions, die die gleiche Multiplizität haben und durch die Spaltung der $3d$-Orbitalen im Ligandenfeld erhalten wurden.

Das Starksche Intramolekularfeld, das von den Liganden im *cis*- und *trans*-Komplexion $[Co\ Dipy_2\ Cl_2]^+$ gebildet wird, besitzt die gleichen Symmetrieeigenschaften wie das Kristallfeld der *cis*- und *trans*-Verbindungen der allgemeinen Formel $[Me\ a_4b_2]$.

Es folgt das energetische Termsystem, das in einem starken Feld[13] für die Komplexverbindungen mit „Low spin" vom Typus $[Co^{3+} a_4b_2]$ (Bild 3) erhalten wurde.

Die Spaltungen des Terms $^1T_{2g}$ sind derart klein, daß sie praktisch vernachlässigt werden können.

$\Delta E_{trans}$ und $\Delta E_{cis}$ nehmen verschiedene Werte an und stehen im Verhältnis:

$$\Delta E_{trans} = 2\,\Delta E_{cis}.$$

Die Größe der Spaltungen $\Delta E_{trans}$ und $\Delta E_{cis}$ hängt von der Stellung der Liganden „a" und „b" in der spektrochemischen Reihe ab.

Für „a"- und „b"-Liganden, die in der Reihe nahe einander liegen, ist $\Delta E_{trans}$ und $\Delta E_{cis} \simeq 0$ wobei für das Feld oktaedrische Symmetrie angenommen werden kann ($O_h$).

In diesem Falle sind zwischen den Spektren der beiden Isomere keine nennenswerten Unterschiede zu bemerken, die Übergänge $^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2g}$ und $^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_g$ sind einander ähnlich, was auch aus Tabelle 4 zu entnehmen ist.

Je weiter die „a"- und „b"-Liganden in der Reihe voneinander entfernt sind, desto mehr führt im Spektrum des *cis*-Isomeren $\Delta E_{cis}$ zur

---

[12] G. WHELAND und L. PAULING, *J. Amer. Soc.*, **57**, 2086 (1935).

[13] J. LEWIS und R. WILKINS, „Modern coordination chemistry", III. Kap., Izd. I.L. Moskau 1963, S. 179.

Erweiterung der Bande (die Übergänge $^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2g}$ und $^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_g$ bewirken so nahe Absorptionsmaxima, daß diese verwechselt werden können), während im Falle des *trans*-Isomeren –da $\Delta E_{trans}$ zweimal größer ist als

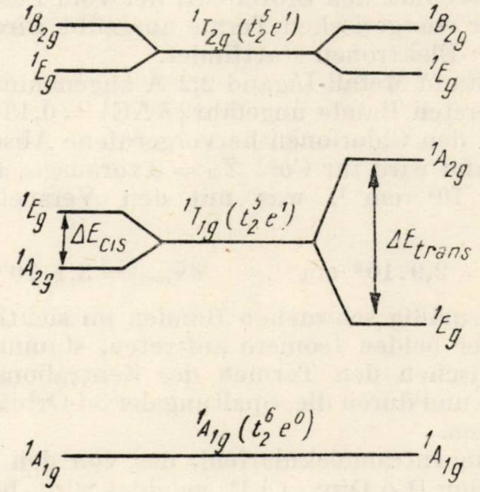

$^1B_{2g}$
$^1E_g$
$^1T_{2g}\,(t_2^5 e')$
$^1B_{2g}$
$^1E_g$
$^1A_{2g}$
$^1E_g$
$\Delta E_{cis}$
$^1A_{2g}$
$^1T_{1g}\,(t_2^5 e')$
$\Delta E_{trans}$
$^1E_g$
$^1A_{1g}\,(t_2^6 e^0)$
$^1A_{1g}$
$^1A_{1g}$
cis $[Co^{3+}a_4b_2]$
$O_h$
trans $[Co^{3+}a_4b_2]$

Bild 3

$\Delta E_{cis}$ – ausgesprochene Spaltungen der Bande stattfinden können (die Absorptionsbandenmaxima, die von den Übergängen $^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2g}$ und $^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_g$ bedingt werden, sind nicht mehr zu verwechseln).

*Tabelle 4*

**Bandenmaxima in $10^3$ cm$^{-1}$**

| Verbindung | Übergänge von $^1A_{1g}$ bis | | | |
|---|---|---|---|---|
| | $^1T_{1g}$ | $^1T_{2g}$ | $^3T_{1g}$ | $^3T_{2g}$ |
| *cis* $[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]^+$ | 22,4 | — | — | — |
| *tr* $[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]^+$ | 22,7 | — | — | — |
| *cis* $[Co\,er_2(NH_3)_2]^{3+}$ | 21,5 | 29,8 | — | — |
| *tr* $[Co\,er_2(NH_3)_2]^{3+}$ | 21,4 | 29,7 | | |
| *cis* $[Co(NH_3)_4(SO_3)_2]^-$ | 22,0 | — | — | — |
| *tr* $[Co(NH_3)_4(SO_3)_2]^-$ | 22,2 | — | — | — |

Bei den Komplexionen *cis*- und *trans*-$[Co\,Dipy_2Cl_2]^+$ sind die Liganden a = Dipy/$_2$ und b = Cl in der spektrochemischen Reihe genügend voneinander entfernt. Diese Reihe wird weiter unten beschrieben in

Anbetracht des Atoms (im Liganden) durch den die Bindung hergestellt wird.[14]

$$I < Br < Cl < S < F < O < N < C$$

Die Spaltung $\Delta E_{tr}$ wird bedeutend, die Übergänge ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2g}$ und ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_g$ erzeugen fast unterscheidbare Banden.

Weil Äthylendiamin und Dipyridyl in der spektrochemischen Reihe, nahe aneinander liegen,[14] müssen die Banden von *cis*- und *trans*- [Co $Dipy_2Cl_2]^+$ nahe den Banden der *cis*- und *trans*- [Co $en_2Cl_2]^+$-Komplexionen liegen[14]:

| | |
|---|---|
| *cis* [Co $en_2Cl_2]^+$ | $18{,}9.10^3$ $cm^{-1}$ |
| rosa [Co $Dipy_2Cl_2]^+$ | $20.10^3$ $cm^{-1}$ |
| *trans* [Co $en_2Cl_2]^+$ | $16{,}2.10^3$ $cm^{-1}$ $22.10^3$ $cm^{-1}$ |
| violett [Co $Dipy_2Cl_2]^+$ | $17{,}10^3$ $cm^{-1}$ |

## III. DER OPTISCHE DICHROISMUS IN DEN SPEKTREN DER *cis*- UND *trans*- [Co $Dipy_2Cl_2]^+$ ISOMERE

In der Fachliteratur wird der optische Dichroismus im Spektrum der Komplexverbindung *trans*- [Co $en_2Cl_2]^+$[15] erörtert.

Im folgenden soll die Möglichkeit erwogen werden, diese Erscheinung auch in den Spektren der *cis*- und *trans*-Isomere von [Co $Dipy_2Cl_2]^+$ hervorzurufen.

Im allgemeinen wird der elektronische und der Schwingungszustand eines Moleküls in adiabatischer Näherung von der Wellenfunktion

$$1)\quad \psi_{ec}(x,\, q) = \varphi_e^{\mathrm{el}}(x)\, \varphi_{ev}^{\mathrm{vibr.}}(q)$$

angegeben, worin $e$ und $v$ den elektronischen bzw. den Schwingungszustand kennzeichnen und $q$ und $x$ die Koordinaten der Kerne und der Elektronen darstellen.

Die Wahrscheinlichkeit eines Überganges wird mit der Beziehung

$$2)\quad p_{ij} = C\,| < \psi_{ni}(x,\, q)\,|\,D\,|\,\psi_{n'j}(x,\, q) > |^2$$

berechnet, worin der eingeklammerte Ausdruck den Dipolmoment des Übergangs darstellt.

Daraus folgt:

$$3)\quad p_{ij} = C\,| < \varphi_{ni}^{\mathrm{vibr.}}\, \varphi_{ni}^{\mathrm{el.}}\,|D|\, \varphi_{n'j}^{\mathrm{vibr.}}\, \varphi_{n'j}^{\mathrm{el.}} > |^2.$$

Die Funktionen $\varphi^{\mathrm{vibr.}}$ der letzten Beziehung kennzeichnen die Schwingungszustände der elektronischen Niveaus zwischen denen der Übergang stattfindet. Die Schwingungszustände der Energieterme, die durch die Feldwirkung der Liganden erhalten werden (Bild 3), hängen besonders von den verzerrenden Schwingungen der Liganden ab.

---

[14] K. IORGENSEN, „Absorption spectra and chemical bonding in complexes'', Pergamon Press, 1962, S. 109, 293–299.

[15] J. GRIFFITH, „The theory of transition – metal ions'', Cambridge, Univ. Press, Kap. 11. 6, 1961, S. 313.

Offensichtlich werden die höheren Energietermen am meisten von den verzerrenden Schwingungen beeinflußt.

Es kann vorausgesetzt werden, daß das energetische Grundterm ${}^1A_{1g}$ $(t_2^6e^0)$ den Schwingungszustand „0” besitzt.

In diesem Falle nimmt die Übergangswahrscheinlichkeit $p_{ij}$ folgende Form an

$$4)\ p_{oj} = C' | < \varphi^{\text{el.}}_{no} | D | \varphi^{\text{el.}}_{n'j}\, \varphi^{\text{vibr.}}_{n'j} > |^2$$

oder mit den entsprechenden Darstellungen

$$5)\ p_{oj} = C' | < \Gamma\varphi^{\text{el.}}_{no} | \Gamma' D | \Gamma''\, \varphi^{\text{el.}}_{n'j}\, \Gamma'''\, \varphi^{\text{vibr.}}_{n'j} > |^2.$$

Für die Franck-Condonschen Übergänge vom Typus $(o, j)$ ist $p_{oj} \neq 0$ wenn das unmittelbare Produkt $\Gamma \times \Gamma'' \times \Gamma'''$ die Darstellung $\Gamma'$ enthält.

Für die Komplexverbindung *trans*- $[\mathrm{Co\ Dipy_2Cl_2}]^+$ sind die wichtigsten verzerrenden Schwingungen der Atome, durch die die Verbindung zum Zentralion hergestellt wird, in Bild 4 dargestellt, und nach den irreduziblen Darstellungen in Beziehung 6 geordnet.

$$6)\ \Gamma''' = 2E_g + A_{2u} + B_{2u} + E_u$$

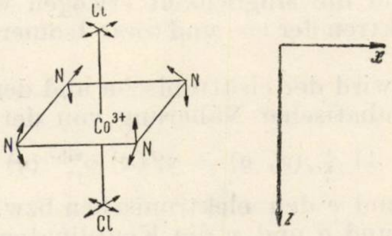


Bild 4

*Für den Übergang* ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_{1g}$, ist $\Gamma = A_{1g}$, $\Gamma'' = E_g$ und $\Gamma'''$ durch Beziehung 6 angegeben:

$$A_{1g} \times E_g \times E_g = A_{1g} + A_{2g} + B_{1g} + B_{2g}$$
$$A_{1g} \times E_g \times A_{2u} = E_u$$
$$A_{1g} \times E_g \times B_{2u} = E_u$$
$$A_{1g} \times E_g \times E_u = A_{1u} + A_{2u} + B_{1u} + B_{2u}$$

*Für den Übergang* ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2g}$, ist $\Gamma = A_{1g}$, $\Gamma'' = A_{2g}$:

$$A_{1g} \times A_{2g} \times E_g = E_g$$
$$A_{1g} \times A_{2g} \times A_{2u} = A_{1u}$$
$$A_{1g} \times A_{2g} \times B_{2u} = B_{1u}$$
$$A_{1g} \times A_{2g} \times E_u = E_u$$

Es sind 2 Fälle zu unterscheiden:

a) *Der Übergang ist „z"-polarisiert* ($\Gamma' = A_{2u}$).

Nur der Übergang $^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_g$ wird gestattet sein, der der Selektionsbedingung $\Gamma' \in \Gamma \times \Gamma'' \times \Gamma'''$ entspricht.

b) *Der Übergang ist „x"- oder „y"-polarisiert* ($\Gamma = E_u$).

Beide Übergänge sind erlaubt.

Folglich wird der optische Dichroismus von der Polarisierungsrichtung des Übergangs bestimmt, falls alle Moleküle gleich orientiert sind[16] und die Entfernung zwischen den Termen $^1E_g$ und $^1A_{2g'}$, ( $\Delta E_{trans}$) genügend groß ist, um zu erlauben, daß der Übergang bis zu diesen Termen deutlich sichtbar ist.

Durch das Studium dieser Erscheinung könnte geklärt werden, ob die breite Bande im Gebiete 570 mμ des Spektrums des Isomeren *trans*-[Co Dipy$_2$Cl$_2$]$^+$ aus zwei Maxima besteht:

1. Für den $z$-polarisierten Übergang wird nur Absorptionsmaximum aus dem Bereich der größeren Wellenlängen erzielt, was dem Übergang $^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_g$ entspricht.

Für die $x$- oder $y$- polarisierten Übergänge wird die Bande aus zwei nebeneinanderliegenden Absorptionsmaxima bestehen. Beide Übergänge sind erlaubt. In diesem Falle müßte der optische Dichroismus deutlich sein.

2. Falls die 570 mμ-Bande nur aus einem einzigen Absorptionsmaximum besteht (wobei die Bande die dem Übergang $^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_2$, im Bereich der kleineren Wellenlängen entspricht, von dem Gefälle der Banden im UV-Bereich überdeckt ist) bleibt die 570 mμ-Bande, ungeachtet der Polarisierungsrichtung des Überganges, unverschoben und von derselben Halbbreite, was nur dem Übergang $^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_g$ entspricht.

In diesem Fall darf kein optischer Dichroismus sichtbar sein.

Der optische Dichroismus wurde für beide Isomere verfolgt. Es wurde mit einem Mikroskop E. Leitz, Wetzlar, mit polarisiertem Licht gearbeitet.

Das *trans*-Isomere weist keinen optischen Dichroismus auf. Die Bande 570 mμ entspricht wahrscheinlich nur dem Übergang $^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_g$ (2. Fall).

Das *cis*-Isomere weist übrigens erwartungsgemäß schwachen optischen Dichroismus auf, denn die Bande 495 mμ entspricht den Übergängen $^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2g}$, $^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_g$, die sehr aneinanderliegen ( $\Delta E_{cis}$ klein).

## BERICHTIGUNG

In unserer Arbeit *Über die cis-trans-Isomerie der Verbindung* [$FePy_4$ $(SCN)_2$] in diesem Band, Heft Nr. 1, ist auf Seite 48, Tabelle 4, Spalte „gelbe Form" Zeilen 16—17, ein bedauerlicher Fehler unterlaufen:

statt $\genfrac{}{}{0pt}{}{1220}{1220}$ muß es $\genfrac{}{}{0pt}{}{1200}{1220}$ heißen.

---

[16] M. ELIASHEVICH, *Atomnaya i moleculiarnaya spectroscopya*, izd. FM Moskau, 1962, S. 852.

Revue Roumaine de Chimie, **9**, 487–489 (1964)

# INHIBITION OF LIGNIFICATION PROCESSES IN VEGETABLE TISSUES BY MEANS OF ANTIOXIDANTS

MARGARETA GRIGORAŞ, NATALIA SIMIONESCU and CRISTOFOR SIMIONESCU

Department of Macromolecular Chemistry, Institute of Chemistry "Petru Poni" of the Academy of the R.P.R., Iaşi

*Received May 21, 1964*

The action of hydroquinone (H), gallic acid (GA) and propyl gallat (PG) on the lignification process of tomato (*Solanum lycopersicum*) tissues is studied. Aqueous solutions of antioxidant have been introduced through their roots into tomato plants grown on soil and in Knop solution. By comparing the contents in methoxyl groups and lignin of the treated and control plants it was shown that the lignification process of the tissues can be inhibited by means of antioxidants.

It was shown in previous works that the development of some vegetable tumours of the Crown-Gall type associated with an intense lignification of the tissues may be inhibited by means of antioxidants. On this occasion, the action of hydroquinone (H), gallic acid (GA) and of the derivatives propyl- (PG), ethyl- (EG), octyl- (OG) and dodecyl- (DG) gallates, of butyl hydroxyanisol, of nordihydroguaïaretic acid (NGDA), as well as of other synergistics, was determined. [1–5]

In order to demonstrate that this inhibiting action of the lignification process, by means of antioxidants, is not strictly characteristic to tissues infected by Crown-Gall tumours, the influence exerted by antioxidants (H), (GA) and (PG) on the biosynthesis process of lignin was studied on *Solanum lycopersicum* plants, cultivated either on soil or in Knop solution. As large doses of such antioxidants are harmful, very dilute solutions, in the range of 0.001%, were used at first, the concentration being progressively increased.

---

[1] CR. SIMIONESCU, *Bul. Inst. Politeh. Iaşi*, **5**, 155 (1959).

[2] CR. SIMIONESCU, E. CALISTRU and N. SIMIONESCU, *Rev. Chim. Acad. R. P. R.*, **6**, 235 (1961).

[3] CR. SIMIONESCU, E. CALISTRU, N. SIMIONESCU and M. HRIHOROV, *Studii şi Cercetări Şti., Chim., Fil. Iaşi.* **12**, 242 (1961).

[4] CR. SIMIONESCU, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, **143**, 239 (1962).

[5] CR. SIMIONESCU, *Rev. Chim. Acad. R.P.R.*, **7**, 522 (1962).

In all cases, the antioxidant has reached the plant through the roots. For plants developed under normal conditions, over a fifty days period of vegetation, a total amount of 20 g antioxidant was used, in solutions of progressively increasing concentration, introduced into the soil. The tomato plants cultivated in Knop solution were periodically treated with antioxidant aqueous solutions.

The lignification process was traced by the determination of lignin, after the TAPPI method,[6] as well as by the determination of the methoxyl value according to the methods of Zeisel,[7] and K. Kürschner and Schweitzpaherova.[8]

Some results are given in tables 1 and 2.

*Table 1*

**Lignin contents and methoxyl values of Tomato plants cultivated in Knop solution**

| Nature of sample | Vegetation period in which experiment was carried on | Lignin (TAPPI method) % | $OCH_3$-groups | | Observations |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | (Zeisel method) % | (Kürschner method) % | |
| control | 1962 | 7.52 | — | — | Plant was treated with 0.78 g antioxidant, concentrations increasing from 0.001 % to 0.006 % |
| (GA) treated | 14.05–28.08 | 6.26 | — | — | |
| (H) treated | | 6.99 | — | — | |
| (PG) treated | | 5.96 | — | — | |
| control | 1962 | — | — | 3.00 | Plant treated with 1 g (GA) with a 0.018 % concentration solution |
| GA treated | 24.09–30.10 | — | — | 2.51 | |
| control | 1962 | 7.56 | — | 3.47 | Treatment was carried out over two 24 hours periods with 0.01 % and 0.05 % aqueous solutions amounting to 0.30 g (GA) |
| (GA) treated | 8.11–30.11 | 6.95 | — | 2.70 | |
| control | 1963 | 7.13 | 1.94 | — | Plant treated with 0.17 g of (GA) beginning with concentrations of 0.009 % and ending with 0.024 % |
| (GA) treated | 24.05–13.06 | 6.38 | 1.79 | — | |
| control | 1963 | 8.80 | 2.20 | — | Plant treated with 0.85 g of (GA) from 0.009 % up to 0.054 % |
| (GA) treated | 25.06–5.08 | 8.59 | 2.14 | — | |

Figure 1 is representing the methoxyl groups content (Zeisel method) of the stems of tomato plants cultivated on a previously treated soil having been treated by antioxidant, this content having been studied for ninety days, by comparing it with the control plant. The aqueous solutions 0.1% of gallic acid and hydroquinone have been introduced into the plants by root.

---

[6] *** TAPPI $T_{13m-54}$.

[7] L. GATTERMANN, "Die Praxis des organischen Chemikers", Walter de Gruyter et Co., Berlin, 1961, p. 74.

[8] K. KÜRSCHNER and T. SCHWEITZPAHEROVA, *Zhur. priklad. Khim.*, **1953**, 1178.

Although the differences are rather scarce, it may be realised that both the lignin percentage and the methoxyl value decrease in the plants developed in an antioxidant medium.

*Table 2*

**Lignin contents of Tomato plants cultivated on soil treated with antioxidants**

| | Control | | Plants treated with Gallic acid | | Plants treated with Hydroquinone | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | lower portion of stem | middle of stem | lower portion of stem | middle of stem | lower portion of stem | middle of stem |
| Lignin % (TAPPI method) | 11.05 | 7.97 | 10.98 | 7.41 | 8.32 | 7.04 |

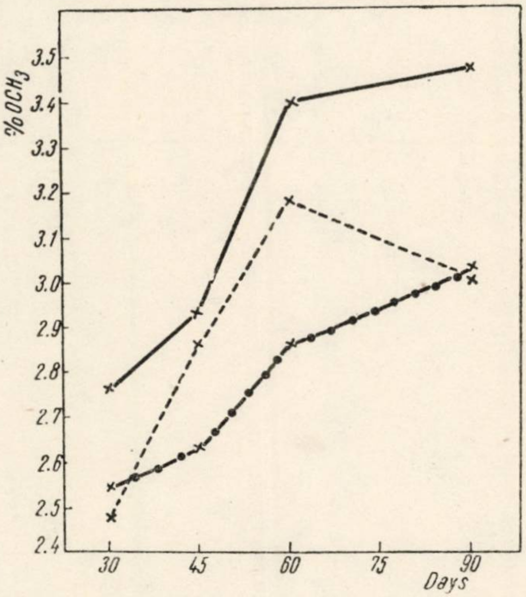


Fig. 1. — The methoxyl groups content of the tomato stems treated by antioxidants.
——— control, — — — (H) treated,
.—.—.—. (AG) treated

Prolongation of treatment and experiment time, on higher lignin content plants, will, undoubtedly, lead to better marked differences of the lignification process between control plants and those developed in the presence of antioxidants.

Revue Roumaine de Chimie, 9, 491–499 (1964)

# SYNTHESIS OF POLYURETHANE ELASTOMERS, STARTING MATERIALS AND INTERMEDIATES. IX. THE REACTIVITY OF SOME AROMATIC- AND AROMATIC-ALIPHATIC DIISOCYANATES

LAURA MĂNDĂŞESCU, ALLA PETRUŞ and I. MATEI

Institute of Chemistry "Petru Poni" of the Academy of the R.P.R., Iaşi

*Received May 21, 1964*

**The paper presents data on the reactivity of 4,4′-dibenzyl diisocyanate, 1,4-xylylene diisocyanate and 4,4′-diphenyl-etherbis (methylisocyanate). The results of the investigations have shown that the aromatic-aliphatic diisocyanates are much less reactive. The catalyst which was used has very little influence on the reactivity of the aromatic-aliphatic diisocyanates.**

The first systematic study on the kinetics of the reaction between phenylisocyanates and alcohols was carried out by Baker and co-workers [1] who established the mechanism of the "spontaneous" and base-catalyzed reaction; they treated the kinetic results according to the equation of a second-order reaction.

Their experimental results for the "spontaneous" reaction were verified by Dyer. [2] Further studies were carried out by Ephraim, [3] Burkus, [4] Ferstandig, [5] Kogon. [6]

Burkus studied the triethylamine-catalyzed reaction of various aromatic diisocyanates with alcohols. He showed that the reaction of a diisocyanate with an alcohol proceeds by competitive-consecutive reactions through an urethano-isocyanate intermediate, as follows :

---

[1] J. W. Baker and J. B. Holdsworth, *J. Chem. Soc.*, **1947**, 713; J. W. Baker and J. Gaunt, *J. Chem. Soc.*, **1949**, 9, 19; J. W. Baker, M. M. Davies and J. Gaunt, *J. Chem. Soc.*, **1949**, 24; J. W. Baker and J. Gaunt, *J. Chem. Soc.*, **1949**, 27.

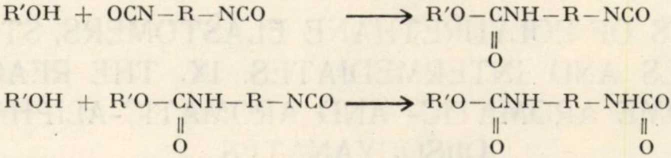
[2] E. Dyer, T. A. Hugh, S. J. Mason and J. Samson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 4106 (1949).

[3] S. E. Ephraim, A. E. Woodward and R. B. Mesrobian, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 1326 (1958).

[4] J. Burkus and C. F. Eckert, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 5948 (1958).

[5] L. L. Ferstandig and R. A. Scherrer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 4838 (1959).

[6] L. C. Kogon, *J. Org. Chem.*, **24**, 438 (1959).

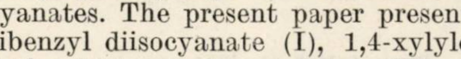


$$R'OH + OCN-R-NCO \longrightarrow R'O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}NH-R-NCO$$

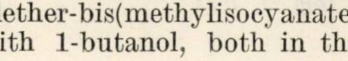
$$R'OH + R'O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}NH-R-NCO \longrightarrow R'O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}NH-R-NH\underset{\underset{O}{\|}}{C}OR'$$

He found that the reaction between diisocyanates and various alcohols is a second-order reaction (as long as the reagents were in equimolecular concentration, or with a little excess of alcohol).

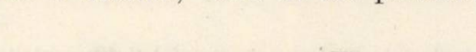
The growing importance of the organic diisocyanates, particularly in the field of polymers, requires further information on the reactivity of the diisocyanates. The present paper presents data on the reactivity of the 4,4'-dibenzyl diisocyanate (I), 1,4-xylylene diisocyanate (II) and 4,4'-diphenylether-bis(methylisocyanate) (III), synthesized in our laboratory,[7, 8] with 1-butanol, both in the presence and in the absence of the catalyst.



(I)



(II)



(III)

EXPERIMENTAL

*Materials.* Reagent grade benzene was refluxed over sodium and distilled from sodium b. p. 80°. 1-Butanol was treated with sodium and distilled, b.p. 118. 5–119°. Piperidine was kept over solid potassium hydroxide and distilled before being used, b. p. 108°. The triethylamine was fractionated through an efficient column, the fraction with b.p. 88–89° was kept over potassium hydroxide and distilled before use, b.p. 89°. The diisocyanates were used immediately after distillation : 4,4'-dibenzyl diisocyanate, b.p. 204–205°/1 mm Hg ; 1,4-xylylene diisocyanate, b.p. 144–145°/ 1 mm Hg and 4,4'-diphenyletherbis(methylisocyanate), b.p. 210–211°/1 mm Hg.

*Procedure.* In order to measure the reactivity of the diisocyanates, the I.R. spectrophotometric method of M. E. Bailey[9] was used. The isocyanate group presents a very intense absorption band at 2269 $cm^{-1} \pm 6$ $cm^{-1}$ which allows to follow the course of the reaction with alcohols. The spectrophotometric results were compared with those obtained by the chemical method of Stagg,[10] the maximum deviation being about 1 %.

---

[7] E. Cocea, A. Caraculacu, C. Mărculescu, A. Petruş and I. Matei, *Studii şi Cercetări Sti., Chim., Fil. Iaşi*, **10**, 261 (1959).

[8] E. Cocea, L. Crivăt, A. Petruş, L. Mândăşescu and I. Matei, *Studii şi Cercetări Sti., Chim., Fil. Iaşi*, **14**, 213 (1963).

[9] M. E. Bailey, V. Kirss and R. G. Spaunburgh, *Ind. Eng. Chem.*, **48**, 794 (1956).

[10] H. E. Stagg, *Analyst*, **71**, 557 (1946).

The reactivity of the diisocyanates studied was followed both in the presence and in the absence of the triethylamine-catalyst.

In order to investigate the "spontaneous" reaction, two diisocyanate samples of equal size are weighed and dissolved in benzene until 0.04 mol. eq./solutions ; one of them is used as standard ; 0.4 mol. eq. 1-butanol was added to the other solution in the volumetric flask and the volume made up to the calibration mark with benzene. This is the reaction mixture.

For the catalyzed reaction a solution of diisocyanate in benzene was added over a solution of 1-butanol and triethylamine in benzene. The molecular ratio diisocyanate : alcohol : catalyst was as follows : 0.04 : 0.08 : 0.02 mol. eq./1. The diisocyanate solution with 0.04 mol. eq./1 was used as standard.

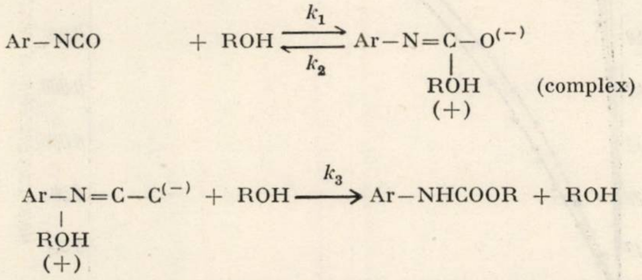
The solutions were placed in 0.1 mm cells with KBr windows and, at certain intervals, the infrared spectrum was scanned from 2200 to 2300 $\text{cm}^{-1}$ using an Unicam S.P. 100 spectrophotometer.

The quantities of unreacted diisocyanate were calculated by comparing the intensities of the absorption bands given by the reaction mixture and the intensities of the absorption bands given by the standard solution, at certain time intervals.

All the preparative operations were carried out under purified nitrogen. The vessels were carefully dried. The kinetic measurements were effected at 30°.

## RESULTS AND DISCUSSIONS

a) For the "spontaneous" reaction, Baker and Gaunt [1] established the following mechanism :



$$\text{Ar}-\text{NCO} + \text{ROH} \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \underset{\substack{\text{ROH}\\(+)}}{\text{Ar}-\text{N}=\text{C}-\text{O}^{(-)}} \quad \text{(complex)}$$

$$\underset{\substack{\text{ROH}\\(+)}}{\text{Ar}-\text{N}=\text{C}-\text{C}^{(-)}} + \text{ROH} \xrightarrow{k_3} \text{Ar}-\text{NHCOOR} + \text{ROH}$$

and calculated the overall rate constant according to the mechanism of a second-order reaction.

In order to compare our diisocyanates with literature data, we used the working conditions as indicated by Bailey. [10] The 1-butanol was used in a substantial excess in comparison with the diisocyanate, the ratio being 10 : 1 mol.eq. thus the rate constant was computed according to the mechanism of a first order-reaction. The results are given in figures 1 and 2 and in tables 1 and 2.

The difference of structure leads to a remarkable difference in the reactivity of these diisocyanates : the diisocyanates of aromatic-aliphatic type are much less reactive than those of aromatic type.

In table 1 the relative reaction rates of the diisocyanates are compared relatively to the smallest reaction rate, namely that of 4,4′-diphenylether- bis(methylisocyanate) which was considered equal to the unit.

From figure 1 it can be seen that 4,4′-dibenzyl diisocyanate (curve 1) is less reactive than the 4,4′-methylenebis(phenylisocyanate) (curve 4) but very close to it, the reaction curves having a similar course. The reactivity difference is probably due to the ethylene bridge which separates the two benzene rings to a greater extent than the methylene bridge. The *p*-phenylene diisocyanate (curve 5) with both isocyanate groups at the same ring is much more reactive. The small reactivity of the diisocyanates of aromatic-aliphatic type is explained by insulating the isocyanate group from the electron-withdrawing benzene ring, which leads to the decrease of the reactivity of the isocyanate carbon. This can be seen

*Table 1*

**The relative reaction rates in the uncatalyzed reaction**

| | Reaction rate |
|---|---|
| 4,4′-diphenyletherbis(methylisocyanate) | 1 |
| 1,4-xylylene diisocyanate | 1.14 |
| 4,4′-dibenzyl diisocyanate | 7.54 |
| 4,4′-methylenebis(phenylisocyanate) [10] | 10.92 |
| *p*-phenylene diisocyanate [10] | 30.75 |

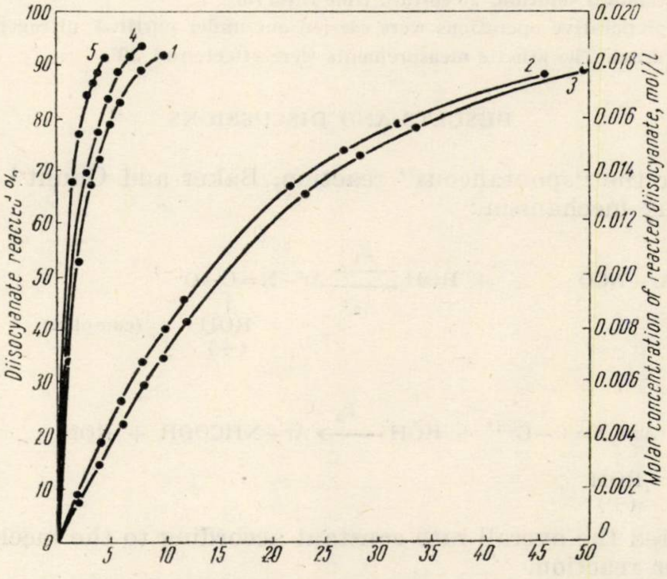


Fig. 1. — Reactivity of aromatic- and aromatic-aliphatic diisocyanates with benzene.

1) 4,4′-dibenzyl diisocyanate; 2) 1,4-xylylene diisocyanate; 3) 4,4′-diphenyletherbis (methylisocyanate); 4) 4,4′-methylenebis(phenylisocyanate); 5) *p*-phenylene diisocyanate.

by comparing the reactivities of 1,4-xylylene diisocyanate (curve 2) with *p*-phenylene diisocyanate (curve 5) (fig. 1 and table 1). Our results agree with those obtained by E. L. Ferstandig.[5] A more pronounced reactivity can be seen in the case of aromatic-aliphatic diisocyanates for products with the two isocyanates groups on the same benzene ring (curves 2 and 3 fig. 1).

The diisocyanates studied have a symmetrical structure, both isocyanate groups present statistically equivalent reactivities. The first isocyanate group is known to have an activating influence on the reactivity of the second one.[5, 9] In the course of the reaction, the urethane group formed has a certain influence on the reactivity of the second isocyanate group, still unchanged, but to a lesser extent. This is shown in figure 2 and table 2.

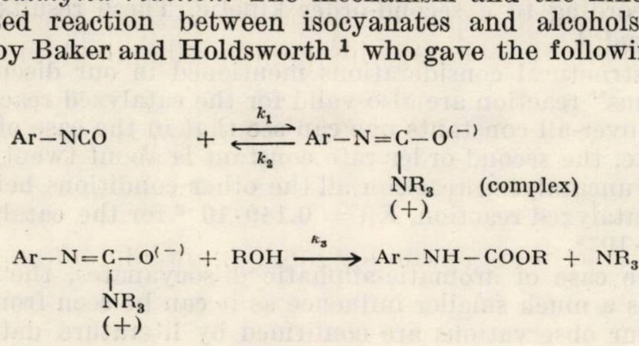
*Table 2*

**First-order constants at various degrees of reaction**

| | Diisocyanate reacted % | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 10 | 35 | 50 | 90 |
| | $K \times 10^4.\mathrm{sec}^{-1}$ | | | |
| 4,4′-dibenzyl diisocyanate | | 1.16 | 1.05 | 0.7 |
| 4,4′-methylenebis(phenylisocyanate)[9] | 1.7 | | 3.7 | 1.6 |
| 1,4-xylylene diisocyanate | | 0.144 | 0.141 | 0.127 |
| *p*-phenylene diisocyanate[9] | 5.7 | | 3.7 | 1.6 |
| 4,4′-diphenyletherbis(methylisocyanate) | | 0.119 | 0.12 | 0.12 |

The decrease of the rate constant is very marked in case of *p*-phenylene diisocyanate (table 2) where the reciprocal influence of the isocyanate groups is very strong, as compared to 4,4′-dibenzyl diisocyanate and 4,4′-methylenebis(phenylisocyanate), where the decrease of the rate constant is not so marked. To the aromatic-aliphatic diisocyanates the reciprocal influence is almost annulled owing to the breaking of the conjugation : the curve 3 (fig. 1) for the 4,4′-diphenyletherbis(methylisocyanate) is approximately a straight line.

b) *The catalyzed reaction.* The mechanism and the kinetics of the amine-catalyzed reaction between isocyanates and alcohols was first investigated by Baker and Holdsworth [1] who gave the following reaction scheme :



$$\mathrm{Ar{-}NCO} \;+\; \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}}\; \mathrm{Ar{-}N{=}}\underset{\underset{(+)}{\mathrm{NR_3}}}{\mathrm{C}}\mathrm{{-}O^{(-)}} \quad \text{(complex)}$$

$$\mathrm{Ar{-}N{=}}\underset{\underset{(+)}{\mathrm{NR_3}}}{\mathrm{C}}\mathrm{{-}O^{(-)}} + \mathrm{ROH} \xrightarrow{k_3} \mathrm{Ar{-}NH{-}COOR} + \mathrm{NR_3}$$

The reaction follows a second-order kinetics, first order with respect to the isocyanate and to the alcohol.

The results of our investigations concerning the triethylamine catalyzed reaction between the mentioned diisocyanates and 1-butanol were

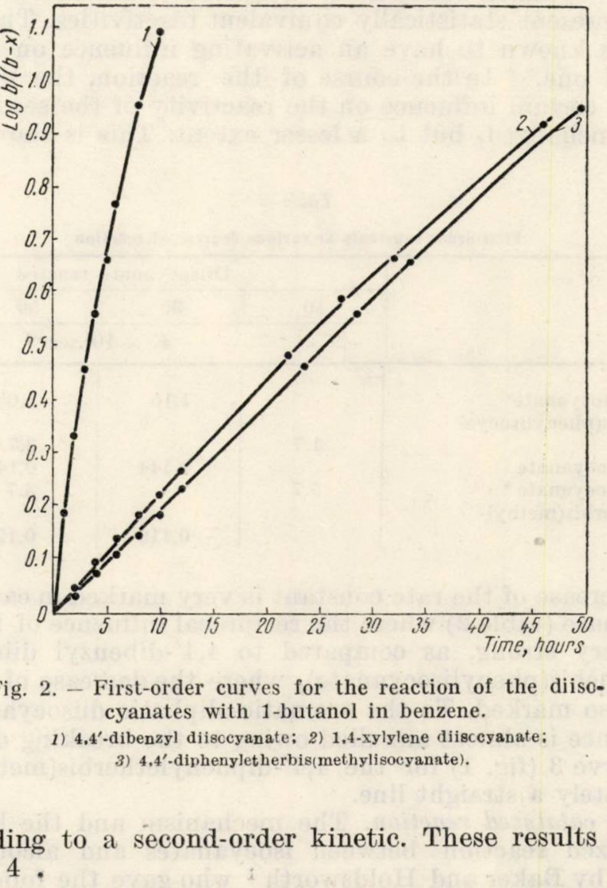


Fig. 2. — First-order curves for the reaction of the diisocyanates with 1-butanol in benzene.

*1)* 4,4′-dibenzyl diisocyanate; *2)* 1,4-xylylene diisocyanate; *3)* 4,4′-diphenyletherbis(methylisocyanate).

treated according to a second-order kinetic. These results are given in figures 3 and 4 .

The structural considerations mentioned in our discussions on the "spontaneous" reaction are also valid for the catalyzed reaction. By comparing the over-all constants one can see that in the case of 4,4′-dibenzyl diisocyanate, the second-order rate constant is about twenty times larger than in the uncatalyzed reaction all the other conditions being the same : for the uncatalyzed reaction, $K_{II} = 0.149\cdot10^{-3}$ for the catalyzed reaction, $K_{II} = 2.91\cdot10^{-3}$.

In the case of aromatic-aliphatic diisocyanates, the triethylamine catalyst has a much smaller influence as it can be seen from table 3 and figure 4. Our observations are confirmed by literature data. [11]

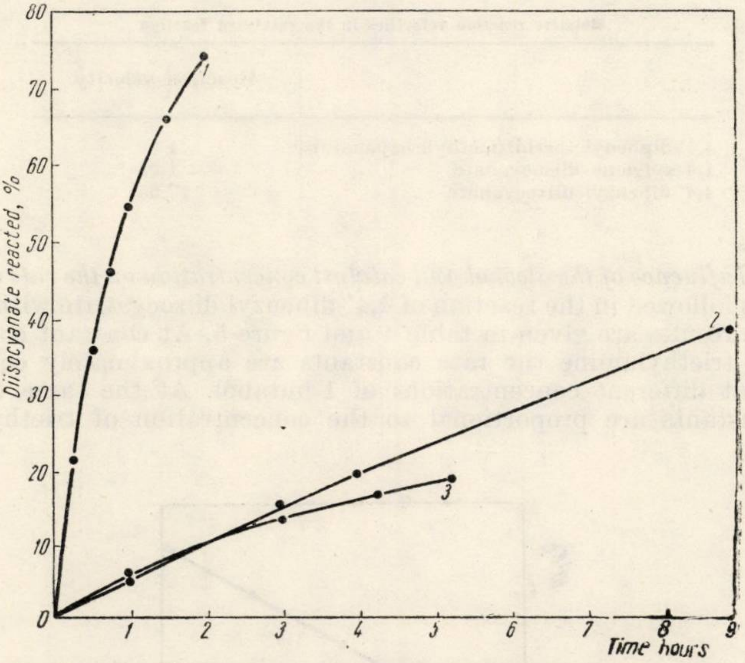


Fig. 3. — Reactivity of aromatic- and aromatic-aliphatic diisocyanate in the triethylamine-catalyzed reaction.

*1)* 4,4′-dibenzyl diisocyanate; *2)* 1,4-xylylene diisocyanate; *3)* 4,4′-diphenyletherbis (methylisocyanate).

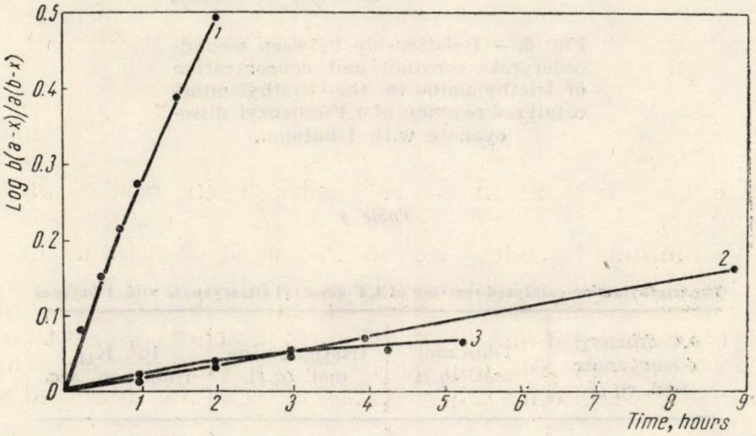


Fig. 4. — Second-order curves for the catalyzed reaction.

*1)* 4,4′-dibenzyl diisocyanate; *2)* 1,4-xylylene diisocyanate; *3)* 4,4′-diphenyletherbis (methylisocyanate).

*Table 3*

**Relative reaction velocities in the catalyzed reaction**

| | Reaction velocity |
|---|---|
| 4,4′-diphenyletherbis(methylisocyanate) | 1 |
| 1,4-xylylene diisocyanate | 1.03 |
| 4,4′-dibenzyl diisocyanate | 17.95 |

c) *Influence of the alcohol and catalyst concentration on the rate constant.* This was followed in the reaction of 4,4′-dibenzyl diisocyanate with 1-butanol. The results are given in table 4 and figure 5. At constant concentrations of triethylamine the rate constants are approximately equivalent values, at different concentrations of 1-butanol. At the same time the rate constants are proportional to the concentration of triethylamine.

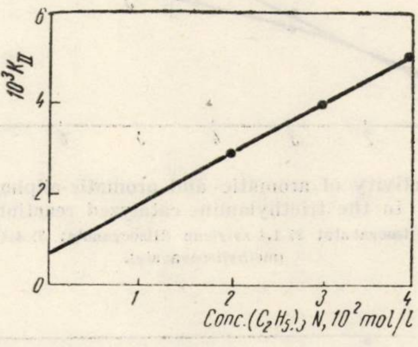


Fig. 5. — Relationship between second-order rate constant and concentration of triethylamine in the triethylamine-catalyzed reaction of 4,4′-dibenzyl diisocyanate with 1-butanol.

*Table 4*

**The triethylamine-catalyzed reaction of 4,4′-dibenzyl diisocyanate with 1-butanol**

| 4,4′-dibenzyl diisocyanate mol. eq./1 | 1-butanol mol. eq./1 | triethylamine mol. eq./1 | $10^3$. $K_{II}$ 1/mol. eq. sec. |
|---|---|---|---|
| 0.04 | 0.04 | 0.02 | 3.17 |
| 0.04 | 0.08 | 0.02 | 2.91 |
| 0.04 | 0.12 | 0.02 | 2.69 |
| 0.04 | 0.08 | 0.03 | 4.13 |
| 0.04 | 0.08 | 0.04 | 5.17 |

From the plot of the equation,

$$\frac{[\mathrm{NEt_3}]}{\mathrm{K_{II}}} = \frac{k_2}{k_1 k_3} + \frac{[\mathrm{ROH}]}{k_1}$$

which illustrates the mechanism of the catalyzed reaction [1], the following values are obtained:

$$k_1 = 7.29 \cdot 10^{-2} \ 1/\text{mol.eq.sec.}$$

$$k_3/k_2 = 2.45.$$

Revue Roumaine de Chimie, 9, 491—499 (1964)

Revue Roumaine de Chimie. 9, 501–504 (1964)

# SYNTHESIS OF POLYURETHANE ELASTOMERS, STARTING MATERIALS AND INTERMEDIATES

## X. SYNTHESIS OF 2,4,2′,4′-DIBENZYLTETRAISOCYANATE

I. MATEI and G. MANDRIC

Institute of Chemistry "Petru Poni" of the Academy of the R.P.R., Iaşi

*Received May 21, 1964*

Conditions are described for the synthesis of a new aromatic tetraisocyanate (2,4, 2′, 4′-dibenzyltetraisocyanate).

The polyurethanes are polymers obtained by the addition reaction between polyisocyanates (difunctional or higher) and hydroxyl-rich compounds (at least two hydroxyl groups per molecule), such as glycols, polyesters, polyethers, etc. These products were studied extensively because they have various applications, such as : fibers, adhesives, foams, lacquers and coatings, synthetic leather and rubber.

The polyisocyanates usually employed for the synthesis of polyurethanes are diisocyanates, triisocyanates and tetraisocyanates. Few reports are to be found in the literature dealing with the synthesis of tetraisocyanates.

In the patent literature two tetraisocyanates are described : 2,4,2′,4′-diphenylmethane tetraisocyanate and 4,4′-dimethyldiphenylmethane-2,5,2′,5′-tetraisocyanate.

The existence of 4 isocyanate groups in the dibenzyl chain might lead to the obtaining of new polymers with different structures.

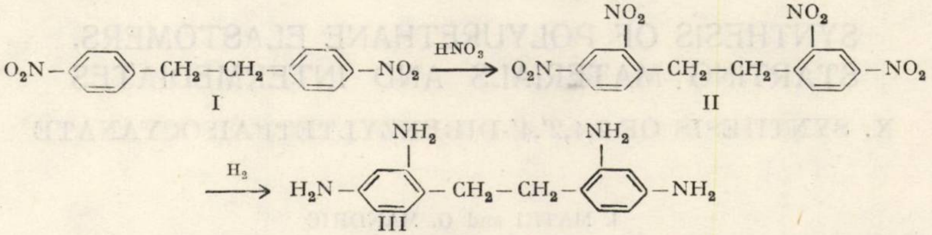
The purpose of the present paper is to describe the synthesis of 2,4,2′,4′-dibenzyl tetraisocyanate in order to obtain new polyurethanes, by the polyaddition reaction of polyesters or polyethers.

As starting materials we used 4,4′-dinitrodibenzyl, which is economically obtained by oxidation of *p*-nitrotoluene.[1]

By nitration of 4,4′-dinitrodibenzyl (I) the 2,4,2′,4′-tetranitrodibenzyl (II) was obtained. The last product was reduced to 2,4,2′,4′-tetraaminodibenzyl (III) by means of powdered iron and hydrochloric acid in dilute alcohol according to the following reactions:

---

[1] A. CARACULACU, CR. MĂRCULESCU, A. PETRUŞ, E. COCEA and I. MATEI, *Studii şi cercetări Sti., Chim., Fil. Iaşi*, **10**, 247 (1959).

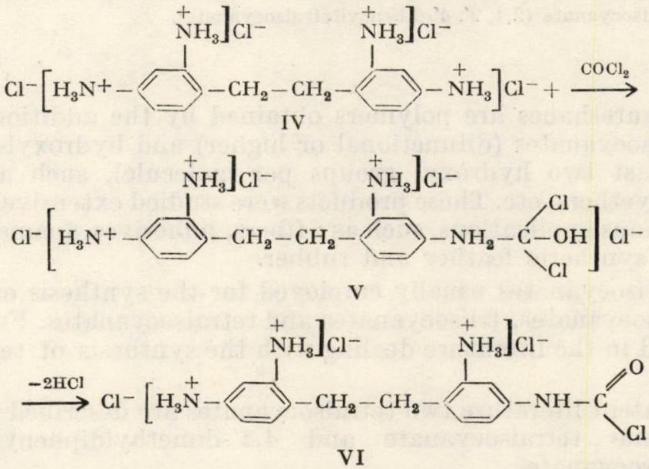


$O_2N$
$CH_2$
$CH_2$
$NO_2$
$HNO_3$
$NO_2$
I
II
$H_2$
$NH_2$
$H_2N$
III

By treating the alcoholic solution of the tetraamine with hydrochloric acid, without previous separation, the respective hydrochloride was obtained.

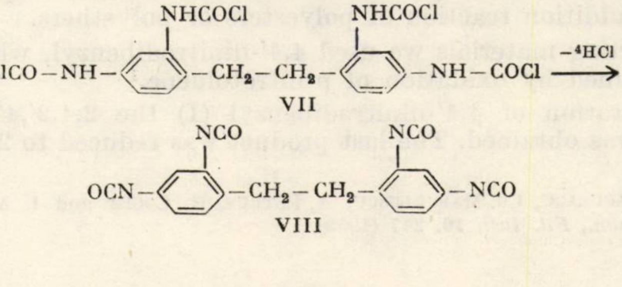
The well dried 2,4,2′,4′-tetraaminodibenzyl tetrahydrochloride (IV) was converted into 2,4,2′,4′-dibenzyl tetraisocyanate by treating the product IV with a phosgene stream in an inert solvent.

This reaction sequence may be generally summarized as follows:



$\overset{+}{N}H_3$
$Cl^-$
$H_3N^+$
$CH_2$
$COCl_2$
IV
$NH_2$
C
OH
Cl
V
$-2HCl$
$NH-C$
O
VI

With regard to the other aminic groups, the course of the reaction is similar, so that finally we obtained 2,4,2′,4′-dibenzyl tetracarbamylchloride (VII). At high temperatures this product eliminates hydrochloric acid and is converted into 2,4,2′,4′-dibenzyl tetraisocyanate (VIII).



NHCOCl
ClCO−NH
$CH_2$
NH−COCl
$-4HCl$
VII
NCO
OCN
VIII

After removing the solvent by distillation, the dibenzyl tetraisocyanate was distilled under reduced pressure, b. p. 210 –215° at 1 mm.

The crystalline product, white needles, m. p. 118 –119°, is easily soluble in tetraline, benzene, toluene, xylene, chlorbenzene and in hot petroleum ether and benzene.

The tetraisocyanate was identified by the nitrogen analysis of its complex with piperidine and by the analysis of isocyanate groups which indicate a purity of 95 –97 %.[2]

## EXPERIMENTAL

### 1. *2,4,2′,4′-tetranitrodibenzyl*

This compound was prepared by the nitration of 4,4′-dinitrodibenzyl, obtained by the oxidation method with an air stream of *p*-nitrotoluene in an alkaline medium.[1]

The product I (17 g), recrystallized from benzene was introduced into a mixture of 29 ml of fuming nitric acid (d = 1.51) and 40 ml of concentrated sulphuric acid, maintaining the temperature between 50–60°.

The mixture was stirred and heated at 90–95° for 40 min. and then it was cooled at room temperature and poured over crushed ice. The yellow precipitate was collected by filtration and washed with water. By recrystallization from acetic acid yellow crystals were obtained, with m.p. 168–169° (92 % yield).

### 2. *2,4,2′,4′-tetraaminodibenzyl tetrachloride*

It was obtained by the reduction of 2,4,2′,4′-tetranitrodibenzyl (II), with powdered iron and hydrochloric acid in ethanol-water medium.[3]

36 g product II and 120 g powdered iron were added to a mixture of 150 ml ethanol and 150 ml water, then stirred and heated under reflux on a water bath. A solution prepared by the addition of 25 ml ethanol, 25 ml water and 12 ml hydrochloric acid was added to this hot mixture, drop by drop, then the mixture was refluxed for 4 hrs.

The reaction mixture was neutralized with ammonia, diluted with 250 ml ethanol and again heated to reflux. The hot tetrammine solution was filtered over 250 ml concentrated hydrochloric acid. The precipitate was collected by filtration, dissolved in a small amount of water and decolorized with animal charcoal. Then 2,4,2′,4′-tetraaminodibenzyl tetrahydrochloride was precipitated again with concentrated hydrochloric acid.

The product was identified by determination of hydrochloric acid and by its conversion into 2,4,2′,4′-tetraaminodibenzyl (III) m.p. 150°, according to the value reported in the literature.

The analysis of 2,4,2′,4′-tetraaminodibenzyl tetrachloride gave the following results: *Calcd.:* HCl, 37.63. *Found:* HCl, 35.74; 36.50 %.

---

[2] E. DYER and H. A. TAYLOR, *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 4107 (1949).

[3] R. C. FUSON and H. O. HOUSE, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 1325 (1953).

### 3. *2,4,2′,4′-dibenzyl tetraisocyanate*

The synthesis of 2,4,2′,4′-dibenzyl tetraisocyanate was carried out by treating the product IV with a dry phosgene stream in a special apparatus according to the literature.[4]

Into a 250 ml three-neck flask equipped with reflux condenser, sealed mechanic stirrer and thermometer 30 g of product IV well dried and powdered and 100 ml inert freshly solvent distilled were introduced.

First, a slow stream of dry nitrogen was passed through the apparatus and then a dry phosgene stream, during 4 hours. The temperature was maintained between150—175° for 3 hours and during the last hour was arised to 175—185° in order to prevent the reformation of the corresponding carbamyl chloride. The excess of phosgene was removed from the apparatus during 3 hours, by displacement with a stream of nitrogen. The hot reaction mixture was filtered and the solvent was distilled under reduced pressure in a nitrogen stream. Then the tetraisocyanate was distilled under reduced pressure b. p. 210—215° (63%).

The attempts of phosgenation in the same conditions of temperature and with reaction time between 4 and 7 hours did not improve the yield.

The product obtained melts at 118—119°, and is soluble in benzene and toluene; its solution gives a precipitate with piperidine.

The nitrogen analysis for the complex of tetraisocyanate with piperidine gave the following results: $C_{18}H_{54}N_8O_4$ *Calcd.:* N, 16.32. *Found.:* N, 16.37; 16.50; 16.28%.

[4] Elena Cocea, A. Caraculacu, Cr. Mărculescu, A. Petruş and I. Matei, *Studii şi cercetări Şti., Chim., Fil. Iaşi*, **10**, 261 (1959).

Revue Roumaine de Chimie, 9, 505–515 (1964)

# FREE RADICALS OF PHENOTHIAZINES AND RELATED COMPOUNDS

## I. THE THERMAL DECOMPOSITION OF UNDECACHLORO-1,2-DIHYDRO-3H-PHENOTHIAZINE AND THE FREE RADICAL OCTACHLOROPHENOTHIAZINYL

C. BODEA and I. SILBERG

Institute of Chemistry of the Academy of the R.P.R., Cluj

*Received May 23, 1964*

**By thermal decomposition of undecachloro-1,2-dihydro-3H-phenothiazine, the stable free radical octachlorophenothiazinyl is obtained, in mixture with its dimer. The physico-chemical aspects of the thermal decomposition as well as the magnetic and chemical properties of the radical are studied. The radical has a remarkable thermal stability.**

The preparative material accumulated in our previous works on phenothiazines and phenothiazones enabled us to study the interaction between the substituents and the heterocyclic nucleus, providing also information about the configuration of the heterocycle. In the investigations about the first problem, we used the influence of some substituents on carbonyl vibration frequency, $\nu_{CO}$, in the IR-spectra of phenothiazones, while for the second problem, we dealt only with indirect data, obtained by comparing the reactivities of similarly substituted phenothiazines and phenothiazones.[1, 2]

One may expect that more direct information about the above problems should be provided by investigations involving free radicals of phenothiazine. There are relatively numerous methods for the preparation of free radicals from this class, but as it results from literature data and from our experiments, their application is difficult. The study of the thermal decomposition of halogenated 1,2-dihydro-3H-phenothiazines provided a very suitable method for the synthesis of stable free radicals of phenothiazine, thus facilitating our researches.

---

[1] C. BODEA, M. RĂILEANU and I. SILBERG, *Anal. Sti., Univ. "Al. Cuza", Iaşi*, Sect. I, **6**, 1023 (1960); *Chem. Abstr.*, **59**, 11478 (1963).

[2] C. BODEA and I. SILBERG, *Rev. Chim., Acad. R.P.R.*, **7**, 683 (1962).

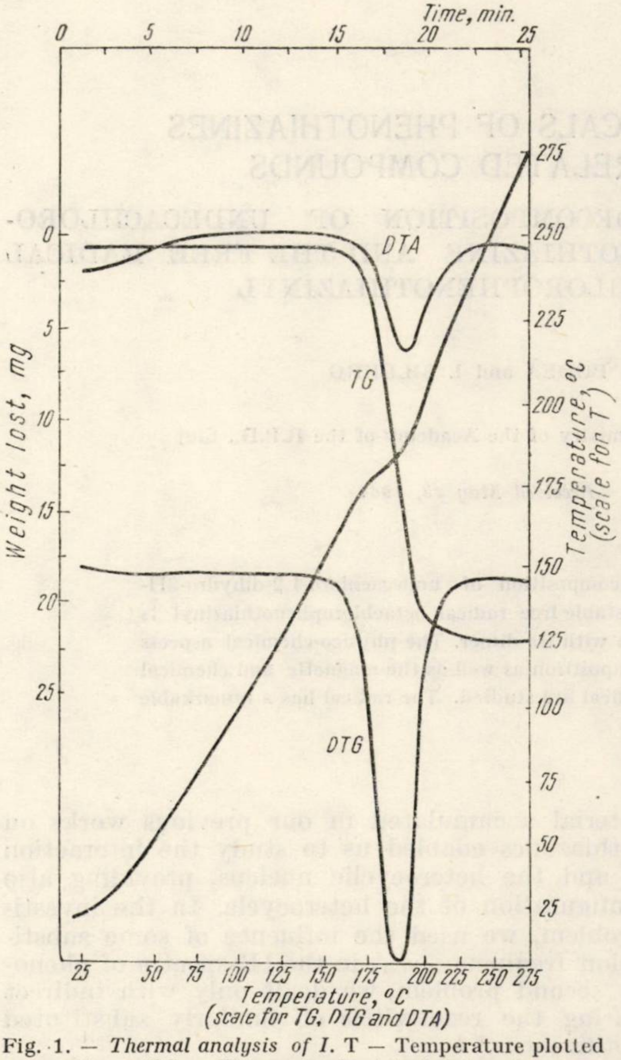


Fig. 1. — *Thermal analysis of I.* T — Temperature plotted *versus* time; TG — Thermogravimetrical integral curve; DTG — Thermogravimetrical derivative curve; DTA — Thermodifferential curve; the last three mentioned are plotted *versus* time and temperature. The temperature scale for TG, DTG and DTA shows no equidistant intervals owing to the imperfect linearity of T.

In a preliminary paper[3] we reported that 1,1,2,2,3,3-4,6,7,8,9-undecachloro-1,2-dihydro-3H-phenothiazine, I,[4] undergoes a thermal decomposition by heating at approximately 180° giving off three atoms of chlorine; in the product of the thermal decomposition the free radical *1,2,3,4,6,7,8,9-octachlorophenothiazinyl*, II was identified. The phenomena which accompany the decomposition and the characteristics of the obtained product are largely dependent on the conditions under which the heating of the substance is performed.

If compound I is quickly heated, e.g. by introduction into a $H_2SO_4$-bath, preheated at 210°, the melting of the substance to a gold-yellow liquid is observed, followed by violent emanation of chlorine. When a slow heating is performed in a capillary, the substance changes its colour from deep-yellow to dark-green at about 180° giving off chlorine apparently without melting; if the heating is continued, the product of the thermal decomposition melts at 375°. This behaviour makes suitable the study of the thermal decomposition by thermogravimetrical analysis.

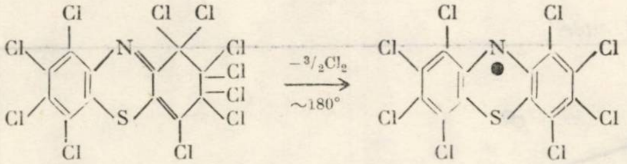
---

[3] C. Bodea and I. Silberg, *Nature*, **198**, 883 (1963); there appears an erroneous formulation for I.

[4] C. Bodea, M. Terdic and I. Silberg, *Liebigs Ann. Chem.*, **673**, 113 (1964); C. Bodea and I. Silberg, *Rev. Roumaine Chim.*, **9**, 425 (1964).

By means of a Derivatograph type Paulik, Paulik and Erdely the thermogravimetrical integral and the derivative curves as well as the thermodifferential curves were concomitantly recorded. A typical record is given in figure 1. It is obvious that the decomposition takes place in a single step, a fact which supports the formulation I for undecachloro phenothiazine.[4]

The loss in weight of the samples (see table 1) agrees with the theoretical value of 18.33% calculated according to the equation (1).



I II (1)

*Table 1*

**Thermogravimetrical data**

| Sample weight mg | Weight loss |  | Medium heating rate °C/min. | Decomposition stages |  |  |
|---|---|---|---|---|---|---|
|  | mg | % |  | Start at °C | Max. rate at °C | End at °C |
| 230 | 44.3 | 19.25 | 1.58 | 125 | 167 | 200 |
| 230 | 43.2 | 18.78 | 3.17 | 150 | 172.5 | 210 |
| 230 | 42.5 | 18.48 | 10.82 | 150 | 182.5 | 210 |

The additional loss in weight (due to the volatility of the substances), decreases, of course, as the heating rate increases. Equation (1) is also supported by microanalytical data obtained for the product of the thermal decomposition.

The thermodifferential analysis showed the existence of a single endothermal effect; its maximum corresponds to the maximum rate of the chlorine emanation.

In order to obtain supplementary information concerning the influence of the heating rate on the proceeding of the thermal decomposition, the overall kinetics of the process of the chlorine emanation was calculated by the Freeman-Carrol method.[5] The reaction order, $n$, shows almost no correlation with the heating rate and its mean value is $1.0 \pm 0.2$. In exchange, as shown in figure 2, where the data obtained from five determinations are presented, the activation energy, $E^*$, varies within a relatively wide range of values, displaying, at the same time, a dependence upon the heating rate.

If one admits, as a first approximation, the existence of a linear dependence of $E$ upon the heating rate $v$, and extrapolates for $v = 0$ by the least squares method, the value $E_0^* = 79 \pm 11$ Kcal/mole is obtained. This value agrees with the medium energy of the C—Cl bond (78.5 Kcal/mole[6]). This could be interpreted as an indication that the overall process of the emanation of chlorine from I, according to the thermogravimetrical analysis, is controlled mainly by the breaking of C—Cl bonds; but the fact that the deviations from the linearity of the individual values are sometimes quite significant, points out the importance of other factors. First the melting of I is to be taken into account; actually, microscopical observations about the proceeding of the thermal decomposition indicate an overlapping of melting and emanation of chlorine.

---

[5] E. S. FREEMAN and B. CARROL, *J. Phys. Chem.*, **62**, 394 (1958).

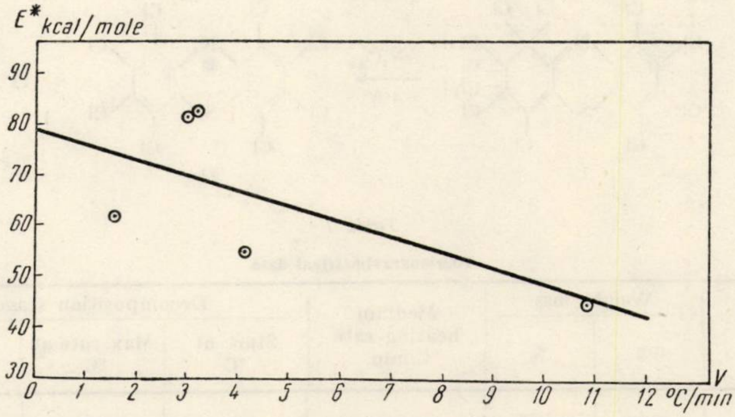


Fig. 2. — *Dependence of the activation energy, E* on the heating rate, v*; the standard deviations of the values represented by points are smaller than ± 1 Kcal/mole, being nearly equal to the radii of the small circles.

By pyrolytical decomposition, performed at ~ 400°, compound I yields unidentified tars and small amounts of hexachlorobenzene, characterized by its melting point and IR spectrum.[7]

The electron spin resonance (ESR) spectra demonstrated as mentioned above that by thermal decomposition of I, the free radical II is obtained. Its concentration, measured by double integration of the ESR-signal, depends upon the conditions under which the thermal decomposition takes place, and reaches its highest value (approx. 30% w/w) when the decomposition is performed isothermally in vacuum at 160°. The ESR spectrum of the solid product thus obtained shows a single signal with a peak-to-peak derivative width of 4.8±0.2 gauss.

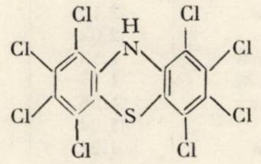
Inasmuch as the determination of the number of spins/gram showed the existence of an important amount of diamagnetical material in the product of thermal decomposition, the question arised to ascertain the nature of this component. In the IR-spectrum of the thermal decomposition product, the N—H bond is missing, thus evidencing the absence of octachlorophenothiazine (III). The product of the thermal decomposition is converted with practically quantitative yield to III when boiled in a hydrogen-donor solvent, e.g. aniline; this fact demonstrates that the diamagnetic component can be only *hexadecachloro-10,10′-biphenothiazine*, IV, which appeared by dimerization of the radical II. The product of the thermal decomposition of I is thus a mixture of II and IV (II+IV).

---

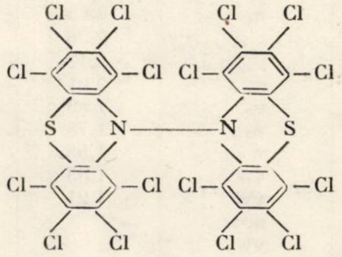
[6] L. PAULING, "The Nature of Chemical Bond" (Third Edition), Cornell University Press, New York (1960), p. 85.

[7] L. DENIVELLE, R. FORT and PH. VAN HAI, *Bull. Soc. Chim. France*, **1960**, 1541.

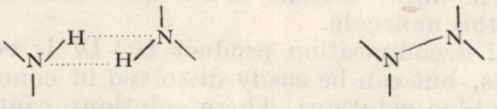
The formation of IV assumes that I passes at least partly into a melted phase before it is thermally decomposed, as mentioned above. The statement that the thermal decomposition and the melting of I are overlapping is also supported by the examination of Debye-Scherrer diagrams of I, II+IV and III. It resulted in the demonstration of the fact that II+IV, which is obtained from the thermal decomposition as a very fine powder shows crystalline structure; the d/n values as well as the relative intensities are practically identical for III and II+IV, but very different from those given by I (see table 2). Therefore, the process of the thermal decomposition of I cannot be a topochemical one. An explanation for the similarity of the Debye-Scherrer diagrams of III and II+IV could be provided by the structural analogy of IV with an association of two molecules of III by very weak hydrogen bonds, as shown in figure 3.



III



IV



(III) (IV)

Fig. 3. — *Sterical analogy of IV with an association of two molecules of III.*

The formation of the dimer IV is possible from the sterical point of view; the examination of the models shows that the two benzenoid rings in the phenothiazine nucleus are not coplanar. The fact that the chlorine atoms located at positions 1 and 9 allow the introduction of a substituent at nitrogen is confirmed by the synthesis of 1,3,7,9-tetrachloro-10-acetyl-phenothiazine.[8]

---

[8] A. Spasov and N. Panov, *Godishnik Sofiiskiya Univ. Fiz. Mat.*, **54**, 233 (1959/60, publ. 1961); *Chem. Abstr.*, **56**, 11.581 (1962).

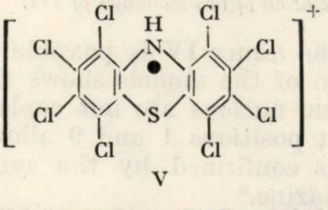
*Table 2*

**Debye-Scherrer diagrams**

| Undecachloro-1,2-dihydro-3H-phenothiazine | | Product of thermal decomposition | | Octachlorophenothiazine | |
|---|---|---|---|---|---|
| *d*/*n*, Å | Rel. intensity | *d*/*n*, Å | Rel. intensity | *d*/*n*, Å | Rel. intensity |
| 5.49 | m | 3.57 | vw | 3.67 | vw |
| 4.77 | m | 3.28 | s | 3.31 | s |
| 4.13 | m | 2.96 | vw | 2.97 | vw |
| 3.53 | m | 2.65 | vs | 2.63 | vs |
| 3.21 | s | 2.38 | w | 2.40 | w |
| 3.08 | s | 2.13 | vw | 2.10 | vw |
| 2.88 | m | 2.01 | m | 2.02 | m |
| 2.68 | vs | 1.80 | m-w | 1.82 | m-w |
| 2.48 | w | 1.75 | m-w | 1.77 | m-w |
| 2.31 | w | 1.55 | vw | 1.56 | vw |
| 2.10 | vw | 1.33 | w | 1.34 | w |
| 1.87 | vw | 1.21 | vw | 1.21 | vw |
| 1.78 | m-w | | | | |
| 1.64 | vw | | | | |
| 1.40 | vw | | | | |
| 1.28 | vw | | | | |

The IR-spectra of II+IV and III display, as expected, a marked analogy, especially in the region between 500 and 1100 $cm^{-1}$. The analogy is still present in general lines over 1 100 $cm^{-1}$ too but here differences in the intensities of bands are observable, particularly in the region 1 400 —1 600 $cm^{-1}$. Thus, in the spectrum of II+IV the characteristic doublet between 1 500 and 1 600 $cm^{-1}$, assigned to aromatic structures is very weak. The N — N bond, which generally gives rise to IR absorption bands of little analytical value, cannot contribute to the identification of the dimer because in our case this bond is the symmetry center of the molecule.

The thermal decomposition product II+IV is very poorly soluble in organic solvents, but can be easily dissolved in concentrated sulphuric acid, giving deep-blue solutions. These solutions contain *the protonated form of octachlorophenothiazinyl*, V, the dimer being entirely dissociated.



V

The UV- and visible spectra of the sulphuric acid solutions of V are given in figure 4, together with the spectra of I and phenothiazine in heptane. The absorption curve of V shows two characteristic features, a band in UV at 306 mμ ($\varepsilon_{max}$= 37.300), displaying fine struc-

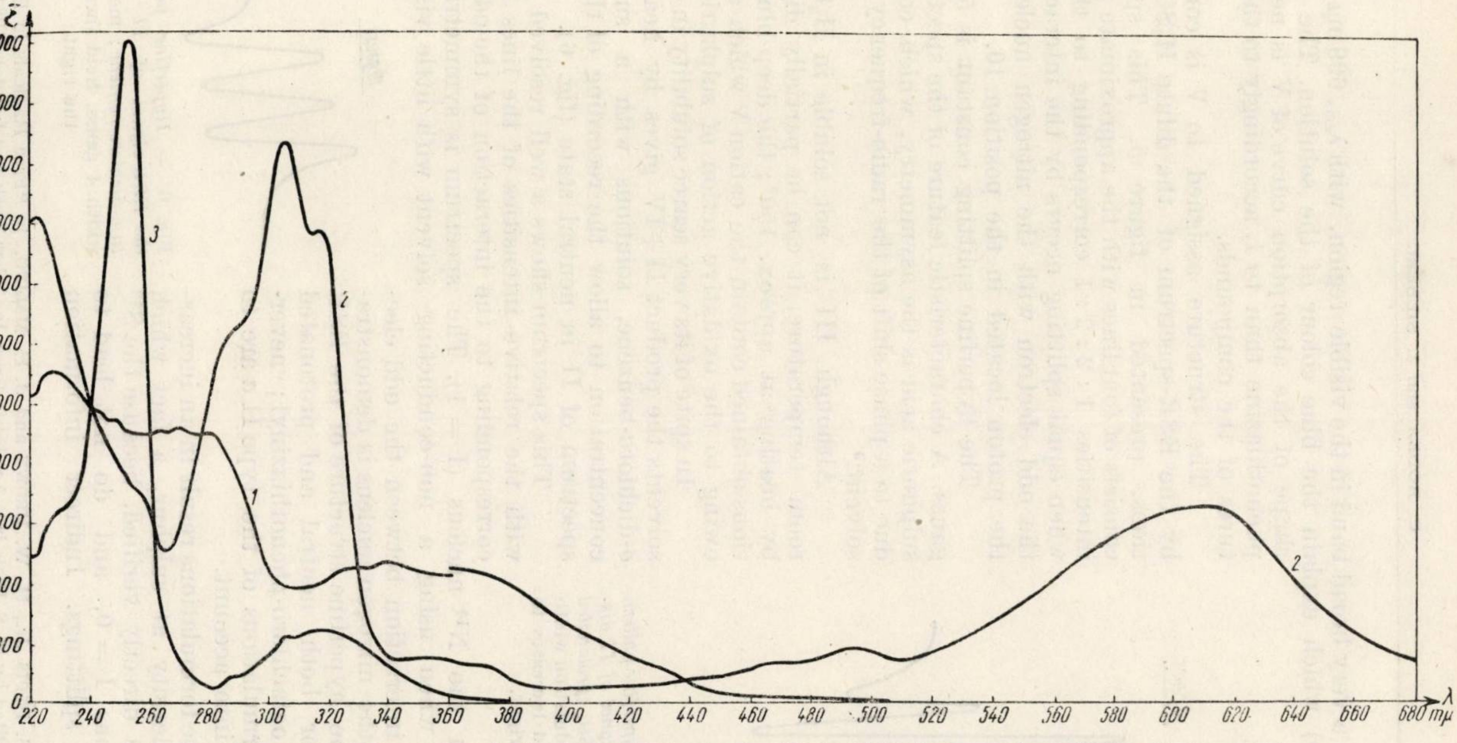


Fig. 4. — *UV-and visible spectra* of : 1 — I (in heptane) ; 2 — V (in $H_2SO_4$) ; 3 — phenothiazine (in heptane).

ture, and a very broad band in the visible region, with $\lambda_{max}$ 609 m$\mu$ ($\varepsilon_{max}$ = = 12.700) which explain the blue colour of the solution. The general shape of the absorption curve of V is nearer to phenothiazine than to I, accordingly to the structures of the compounds.

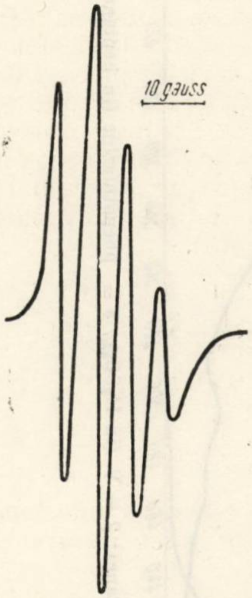


Fig. 5. — *Hyperfine pattern of the ESR-signal of II dissolved in $H_2SO_4$ (protonated form V)*; modulation width 1 gauss, field increases to the right.

The structure assigned to V is confirmed by the ESR-spectrum of the dilute $H_2SO_4$ solutions, presented in figure 5. This spectrum consists of four lines with the approximate relative intensities 1 : 2 : 2 : 1 corresponding to the case when equal splitting occurs by the interaction of the odd electron with the nitrogen nucleus and the proton located in the position 10.

The hyperfine splitting constant is $5.9 \pm 0.1$ gauss. A characteristic feature of the spectrum in sulphuric acid is the asymmetry, which could be due to a phase shift of the radio-frequency in the solvent.[9]

Although III is not soluble in $H_2SO_4$ at room temperature, it can be partially dissolved by heating at approx. 150°; the deep-blue solutions obtained contain the cation V which appears owing to the oxidative action of sulphuric acid.

In spite of its very scarce solubility in organic solvents the product II+IV gives by heating in *o*-dichloro-benzene, solutions with a sufficient concentration to allow the recording of the ESR spectrum of II in neutral state (fig. 6).

This spectrum shows a well resolved triplet with the relative intensities of the lines 1 : 1 : 1 corresponding to the interaction of the odd electron with the $N^{14}$ nucleus ($I = 1$). The spectrum is symmetrical, as expected when using a non-conducting solvent with little viscosity.

The interaction between the odd electron and the nitrogen nucleus is demonstrated by the hyperfine structure of the ESR spectra for both neutral and protonated forms of octachloro-phenothiazinyl; nevertheless, formulations of the type II *a* are to be taken into account.

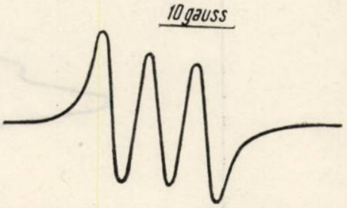
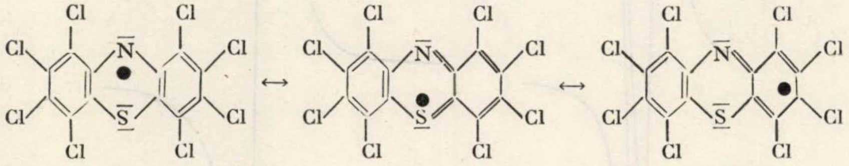


Fig. 6. — *Hyperfine pattern of the ESR-signal of II dissolved in o-dichloro-benzene*; modulation width 4 gauss, field increases to the right.

These formulations result in an increased spin density at sulphur, a fact which cannot be directly verified, because the $S^{32}$ nucleus has $I = 0$, and do not lead to hyperfine splittings. Indirect information could be provided by the *g*-value, since this parameter shows relatively high values for radicals with marked localization of the odd electron at sulphur. In solid state, as well as in sulphuric acid- and *o*-dichlorobenzene solutions, II respectively V displayed the same *g*-value, namely 2.006 ± 0.001, which actually is higher than the value for typical nitrogen radicals. However, the experimental data we have at present do not allow to decide unequivocally whether the high *g*-value is due to an increased contribution of forms like II*a*, or to the influence of the 8 chlorine atoms, *via* structures type II*b*, taking into account that chlorine, owing to its stronger spin-orbit coupling, can contribute substantially to the increase of the *g*-value. It is hoped that our future laboratory works will enable us to clarify this problem.

---

[9] M. S. BLOIS Jr., H. W. BROWN and J. E. MALING, in "Free Radicals in Biological Systems" (Edited by M. S. Blois jr.), Academic Press Inc. New York and London, 1961, p. 117.



II IIa IIb

The solutions of II are remarkably stable; the sulphuric solutions preserve their blue colour and magnetic properties during several weeks, especially when kept in a dark place, and very dilute solutions in *o*-dichloro-benzene are stable at least for 24 hours.

A remarkable property of II is its high thermal stability. ESR measurements of the thermal decomposition of I (see fig. 7) at 160°, showed that this process proceeds with a low rate, and inasmuch as the number of spins/gram varies linearly in time, one may conclude that this temperature of 160° is suitable to carry out the preparative thermal decomposition; 6 — 7 hours are needed for completion of the process in these conditions; this agrees with the result obtained by extrapolating the 160° isotherm on figure 7. At 180°, in air, it can be observed that the signal after reaching very fast its maximal value, decreases relatively slowly.

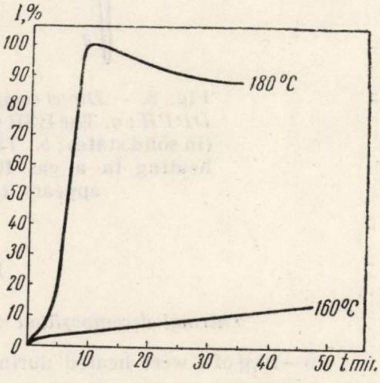


Fig. 7. — *Thermal decomposition of I observed by ESR*; for the 180°C isotherm the signal with maximal intensity was taken as 100 %; the same was done for the signal given by the sample heated at 160°C, after completion of the decomposition.

Even after melting in air, at 380°, as well as after sublimation at 270°, also in air, II conserves its radical character. By rapid sublimation of small amounts of II + IV, one obtains an increase of the intensity of the ESR signal, owing to a partial dissociation of IV. In order to demonstrate the difference between the high thermal stability of II and that of DPPH, the signal of a mixture of II and DPPH, both powdered, was recorded before- and after heating the sample directly in a gas flame. As shown by figure 8, after heating only the signal of II, identified by *g*-value, and line profile remains.

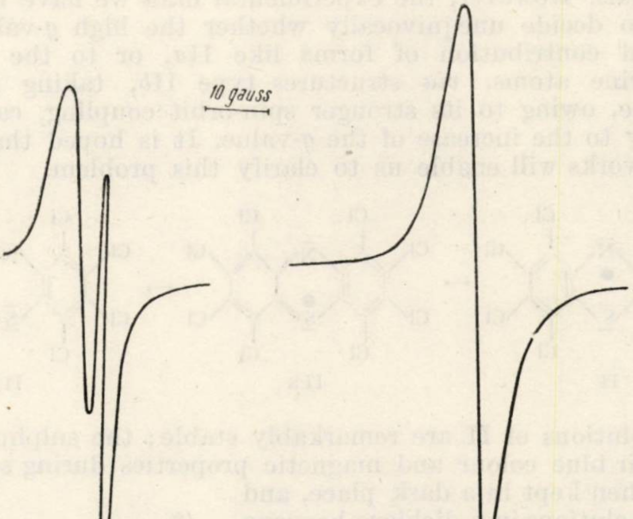


Fig. 8. — *Direct comparison of the thermal stabilities of II and DPPH*; *a*. The ESR signal given by a mixture of both radicals (in solid state); *b*. The signal of the same sample after direct heating in a gas flame; — the signal of the DPPH disappears. (Field increases to the right).

## EXPERIMENTAL

### *Thermal decomposition of undecachloro-1,2,-dihydro-3H-phenothiazine*

5 — 10 g of I were heated during 6 — 7 hours *in vacuo* (1 — 3 mm Hg) in an Abderhalden-type apparatus at 160° (refluxing cyclohexanol) in the presence of KOH. The substance changes its colour from deep-yellow to dark-green. The obtained product is extracted with $CCl_4$ in an extractor under nitrogen, in order to eliminate traces of undecomposed I and of heptachlorophenothiazone, which appeared by oxydation of II during the thermal decomposition. The extraction is continued until the extract is almost colourless. m.p. 375° (uncorr.) (Found: C, 30.84; Cl, 59.86; $C_{12}Cl_8NS$ requires C, 30.42; Cl, 59.87).

### *The conversion of II + IV into III*

One g II + IV was refluxed during an hour with 30 ml aniline. After cooling and filtration, the precipitate was washed with ethanol. White-greenish needles of III; yield about 75 %. Another portion less pure may be obtained by diluting the filtrate with ethanol.

*Instruments*. — A Japan Electronic Optics Laboratory Type JES-3B Electron Spin Resonance Spectrometer was used for the recording of the ESR-spectra. The thermogravimetrical and thermodifferential analyses were performed in air on a Paulik, Paulik and Erdely Derivatograph, with $Al_2O_3$ as reference material. The Debye-Scherrer diagrams were obtained with a TUR-M60 Dresden apparatus; anticathode Cu ($K_\alpha$ line), samples prepared with methyl-polymethacrylate dissolved in $CHCl_3$. The IR-spectra were recorded in KBr-pellets with a Carl Zeiss Jena Type UR-10 spectrophotometer and the UV- and visible spectra on a Carl Zeiss Jena Type VSU-1 universal spectrophotometer.

*Acknowledgments*. — Acknowledgment is expressed to Prof. Dr. I. Ursu for his interest in our work, and for the facilities of the ESR-Spectrometer. Thanks are due to Assist. J. Barbur for helpful discussions and to G. Surducan for technical assistance in the recording of the ESR-spectra. We are indebted to Ing. I. Maxim and T. Braun for thermogravimetrical and thermodifferential measurements.

Revue Roumaine de Chimie, 9, 505—515 (1964)

Revue Roumaine de Chimie, 9, 517–521 (1964)

# ESCHSCHOLTZXANTHONE A NEW CAROTENOID WITH RETRO-STRUCTURE FROM THE *TAXUS BACCATA* FRUIT

CORNEL BODEA, ELENA NICOARĂ and TAMARA SALONTAI

Laboratory of Chemistry, Institute of Agriculture, Cluj

*Received May 20, 1964.*

A new retro-carotenoid, 3-hydroxy-3′-keto-retrodehydro-carotene, named eschscholtzxanthone III, was isolated from the *Taxus baccata* fruit. The structure of compound III was confirmed by semisynthesis.

The ripe, red, fruit of *Taxus baccata* contain rhodoxanthin[1, 2] as principal pigment and small quantities of other carotenoids, among which R. Kuhn and H. Brockmann[1] have identified β-carotene, lycopene and zeaxanthin. Rhodoxanthin and Eschscholtzxanthin,[3] isolated from *Eschscholtzia californica* flowers, are the only two carotenoids with retro-structure found so far in nature.

Our researches on the minor carotenoids of the *Taxus baccata* fruit led to the isolation of a new oxygenated carotenoid with retro-structure.

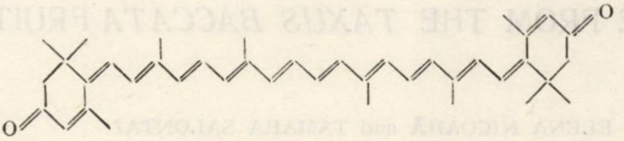
In the adsorption column of MgO this carotenoid is situated above the rhodoxanthin. At the partition proof between hexane and 95% methanol the pigment behaves 70% hypophasic, whereas rhodoxanthin is only 50% hypophasic. These properties plead for the presence of a hydroxy group. The hypsochromic shift (10 mμ in hexane) of the absorption maximum in visible light, compared to that of rhodoxanthin, as well as the lack of the fine structure of the absorption curve, indicate the presence of one conjugated carbonyl[4] (fig. 1)

---

[1] R. Kuhn and H. Brockmann, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **66**, 828 (1933).

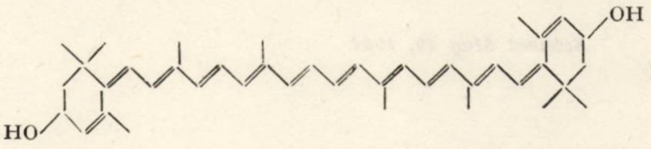
[2] P. Karrer and U. Solmssen, *Helv. Chim. Acta*, **18**, 477 (1935).

[3] H. H. Strain, *J. Biol. Chem.*, **123**, 425 (1938); P. Karrer, E. Leumann, *Helv. Chim. Acta*, **34**, 445 (1951).



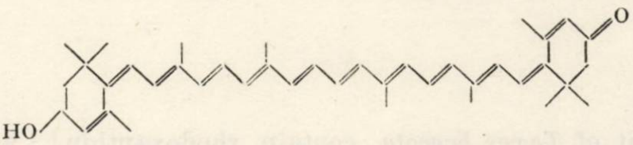
$\lambda_{max}$ in hexane 489 mμ

I



$\lambda_{max}$ in ethanol 502 472 mμ

II



$\lambda_{max}$ in hexane 479 mμ

III

The IR spectrum shows a doublet at 960 and 980 $cm^{-1}$ characteristic for the carotenoids with retro-structure[5] and also shows the existence of an allylic hydroxyl and of a conjugated carbonyl group.[6]

From these properties we conclude that the new carotenoid is 3-hydroxy-3′-keto-retrodehydro-carotene (III).

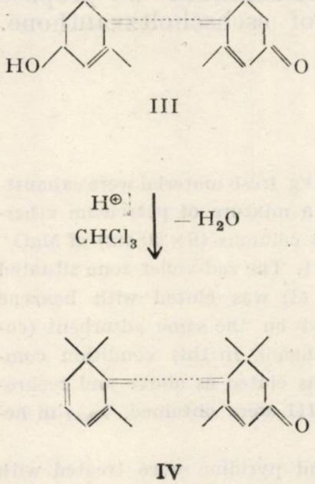
The presence of the hydroxylic group was proved by the following conversions: By treating it with acetic anhydride an acetyl derivative was obtained, which regenerated the pigment III on saponification. In the allylic test with acidic chloroform the hydroxylic group was eliminated as water, giving 3′-keto-retrobisdehydro-carotene (IV), which represents a new retrobisdehydro-carotene. The loss of the hydroxylic group and the lengthening of the conjugated polyenic system was revealed by a bathocromic shift (10 $m\mu$ in hexane) of the absorption maximum (fig. 1) and by a substantial change of the partition.

---

[4] F. J. PETRACEK and L. ZECHMEISTER, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 1427 (1956).

[5] H. H. STRAIN, M. R. THOMAS and I. I. KATZ, *J. Org. Chem.*, **26**, 5061 (1961).

[6] C. BODEA, E. NICOARĂ, V. TAMAŞ and H. MANTSCH, *Liebigs Ann. Chem.*, **666**, 189 (1963).



III

IV

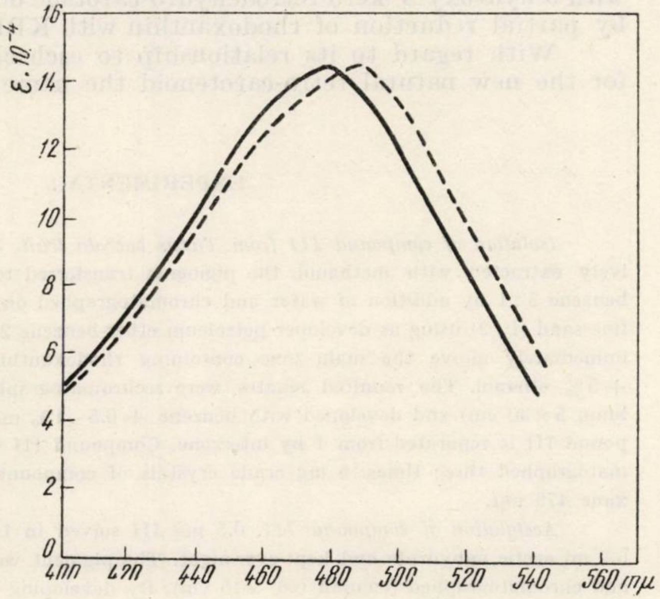


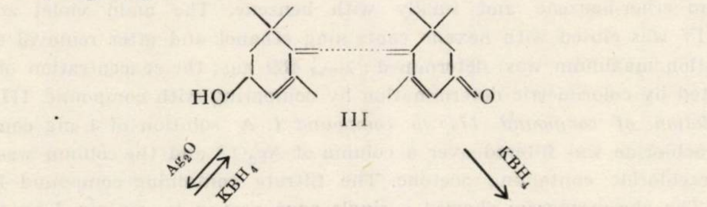
Fig. 1

— — — Eschscholtzxanthone (in hexane).

········· 3-Keto-retrobisdehydro-carotene (in hexane).

On oxydation with $Ag_2O$ (an oxydizing agent formerly used by us with good results for the transformation of allylic hydroxy-carotenoids into keto-carotenoids[7]) the pigment III was converted into rhodoxanthin (I).

The reduction of compound III with $KBH_4$ produced a diol having the properties of the eschscholtzxanthin (II), which confirms the presence of the carbonyl group :



III

I

II

Scheme 1

---

[7] C. Bodea and V. Tamaş, *Studii şi Cercetări Chim., Fil. Cluj*, **42**, 147 (1961); C. Bodea, V. Tamaş and G. Neamţu, *Rev. Roumaine Chim.*, in the press.

The structure proposed for compound III was also confirmed by the comparison of the new pigment isolated from *Taxus baccata* fruit with 3-hydroxy-3′-keto-retrodehydro-carotene obtained semi-synthetically by partial reduction of rhodoxanthin with $KBH_4$, as shown in scheme 1.

With regard to its relationship to eschscholtzxanthin we propose for the new natural retro-carotenoid the name of eschscholtzxanthone.

## EXPERIMENTAL

*Isolation of compound III from Taxus baccata fruit.* 4 kg fresh material were exhaustively extracted with methanol, the pigments transferred to a mixture of petroleum ether-benzene 3 : 1 by addition of water and chromatographed on 4 columns (6 × 50 cm) of MgO–fine sand (1 : 2) using as developer petroleum ether-benzene 2 : 1. The red-violet zone situated immediately above the main zone containing rhodoxanthin (I) was eluted with benzene + 5 % ethanol. The reunited eluates were rechromatographed on the same adsorbent (column 5 × 30 cm) and developed with benzene + 0.5 – 1 % methanol. In this condition compound III is separated from I by interzone. Compound III was eluted as above and rechromatographed three times. 6 mg crude crystals of compound III were obtained. $\lambda_{max}$ in hexane 479 mμ.

*Acetylation of compound III.* 0.5 mg III solved in 1 ml pyridine were treated with 0.2 ml acetic anhydride and kept over night. The pigment was transferred to petroleum ether and chromatographed (column 0.6 × 15 cm). By developing with petroleum ether containing 4 % acetone, the red-violet main zone migrates in the column. In the mixed chromatogram with III the acetylated pigment is situated below compound III. $\lambda_{max}$ in hexane 479 mμ. In the partition proof it is 85 % epiphasic. By saponification III was regenerated, proved by mixed chromatogram and partition behaviour.

*Transformation of compound III into compound IV.* To a solution of 1 mg compound III in 2 ml ethanol free chloroform 3 drops of acid chloroform[4] were added. After several minutes a darkening of the solution was observed and the partition became 90 % epiphasic. The solution was diluted with 20 ml petroleum ether and shaken with saturated sodium hydrogen carbonate, washed, chromatographed and developed first with a mixture of petroleum ether-benzene and finally with benzene. The main violet zone containing compound IV was eluted with hexane containing ethanol and after removal of the ethanol the absorption maximum was determined : $\lambda_{max}$ 489 mμ ; the concentration of the solution was estimated by colorimetric determination by comparing with compound III.

*Oxydation of compound III to compound I.* A solution of 1 mg compound III in carbon tetrachloride was filtered over a column of $Ag_2O$ [7] and the column was washed with carbon tetrachloride containing acetone. The filtrate containing compound I was chromatographed. The chromatogram showed a single zone proved to contain I by the absorption maximum (489 mμ), the partition behaviour (50 %) and the mixed chromatogram with authentical compound I.

*Reduction of compound III to compound II.* To a solution of 1 mg compound III in 3 ml methanol 2 mg $KBH_4$ were added. After 20 minutes the solution showed the spectrum of compound II. In the chromatogram a main orange zone appeared situated above a small zone containing unchanged compound III. Developer – benzene + 2 % methanol. The main zone was proved to contain compound II by the absorption maxima (502, 472 mμ), the partition behaviour (80 %) and mixed chromatogram with compound II isolated from *Eschscholtzia californica* flowers.

*Semi-synthesis of compound III from I.* Compound I (100 mg) solved in 10 ml benzene + 40 ml methanol was treated with 50 mg $KBH_4$ and stirred in order to dissolve the reagent. After an hour a new portion of 50 mg $KBH_4$ was added and kept another hour. The pigments were transferred to benzene and chromatographed (column 5 × 40 cm). After developing with benzene + 1% methanol the column showed the following zones (from top-to-bottom)

| | | | |
|---|---|---|---|
| | 5 mm | orange | unidentified |
| A | 15 mm | pink-orange | Eschscholtzxanthin (II) |
| | 10 mm | inter-zone | |
| B | 100 mm | violet | Eschscholtzxanthone (III) |
| | 120 mm | inter-zone | |
| C | 170 mm | dark violet | Rhodoxanthin (I) |

The pigment of zone B was twice rechromatographed and crystallized from benzene + methanol; yield 4 mg, p.t. 150—153°, $\lambda_{max}$ 479 $m\mu$, partition 70 %; in mixed chromatogram with natural III no separation on a MgO-fine sand column by developing with benzene + 1.5 % methanol was obtained.

A prolonged reduction with $KBH_4$ diminishes the yield of III in favour of compound II. The reduction of I with $LiAlH_4$ in tetrahydrofuran gives III only in small amounts, the main reaction product being II.

*Acknowledgement* — We thank Mrs E. Hamburg from the Institute of Chemistry of the Academy of the R.P.R., Cluj, for recording the IR spectra.

Revue Roumaine de Chimie, 9, 517—521 (1964)

Revue Roumaine de Chimie, 9, 523 – 530 (1964)

# STEROIDS IN ADSORBED STATE. I. ADSORPTION OF CERTAIN 5α- AND 5β-CHOLANIC AND ETIANIC ACID DERIVATIVES ON ACTIVATED ALUMINA[1]

FRANCISC HODOŞAN[2] and ALEXANDRA POP-GOCAN

Institute of Chemistry of the Academy of the R.P.R., Cluj, Str. Donath 65

*Received May 19, 1964*

The adsorptivity of a series of mono and disubstituted methyl cholanates and etianates are determined. The influence of the solvent-solute and skeleton-adsorbent interactions, as well as that of certain steric factors, is discussed.

For reasons which will be extensively exposed in a future paper, our attention was confined to the transformations which the steroids can undergo in adsorbed state, under the action of several reagents. We considered that the course of these reactions must be dependent upon the mode of adsorption, as it was pointed out in the case of catalytic hydrogenations[3], and, therefore, a parallel investigation in this direction should be necessary.

From the possible methods, which can throw some light on this aspect of the problem, we chose at first the thin layer chromatography on alumina, i.e. on the same adsorbent which we intend to utilize in our reaction studies. The investigated substances were steroids of medium and low polarity, belonging to the 5α- and 5β-cholanic series, and possessing functional groups which can participate in substitution, elimination, hydrolysis, reduction and oxidation reactions, respectively, i.e. in those types of transformations which we intend to study in adsorbed state.

---

[1] This work was performed in the frame of the co-operation convention with the Chemical-Pharmaceutical Research Institute, Cluj.

[2] To whom correspondence concerning this paper should be addressed.

[3] H. I. Hadler, *Experientia*, **11**, 175 (1955); M. J. T. Robinson, *Tetrahedron*, **1**, 49 (1957); J. B. Bream, D. C. Eaton and H. B. Henbest, *J. Chem. Soc.*, **1957**, 1974.

## EXPERIMENTAL METHODS AND RESULTS

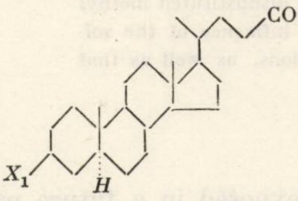
The thin layer chromatography of steroid compounds on alumina was mainly developed by two Czechoslovak research groups.[4-7] Their technique was used, in broad lines, also in our investigations.

Two series of determinations were carried out, namely:

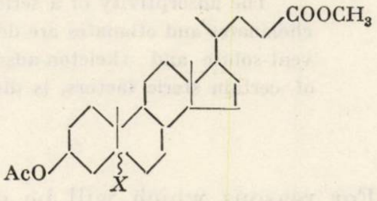
(1) on alumina with activity degree III–IV; Sudan red $Rf \times 100 = 50$ in benzene ($S\ 50/C_6H_6$),

(2) on alumina with activity degree V; phenothiazone $Rf \times 100 = 25.6$ in benzene ($F\ 25.6/C_6H_6$).

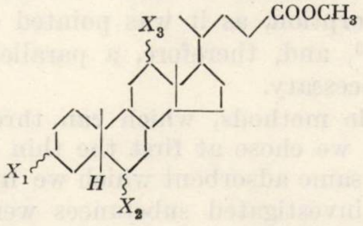
The results are given in table 1. The *Rf* values are the average of 10–15 determinations carried out in benzene as eluent; they were measured relatively to those of the two above-mentioned test substances.



I : $X_1 = H$
V : $X_1 = OAc$



VI : $X = \beta{-}H$
VII : $X = \alpha{-}H$



II : $X_1 = X_2 = X_3 = H$
III : $X_1 = \alpha{-}OAc$; $X_2 = X_3 = H$
IV : $X_1 = \beta{-}OAc$; $X_2 = X_3 = H$
XVIII : $X_1 = X_3 = H$; $X_2 = \alpha{-}OAc$
IX : $X_1 = X_2 = H$; $X_3 = \alpha{-}OAc$
X : $X_1 = X_2 = \alpha{-}OAc$; $X_3 = H$

X : $X_1 = X_3 = \alpha{-}OAc$; $X_2 = H$
XII : $X_1 = \alpha{-}OTs$; $X_2 = X_3 = H$
XIII : $X_1 = X_3 = H$; $X_2 = \alpha{-}OTs$
XIV : $X_1 = X_2 = H$; $X_3 = \alpha{-}OTs$
XV : $X_1 = X_2 = \alpha{-}OTs$; $X_3 = H$

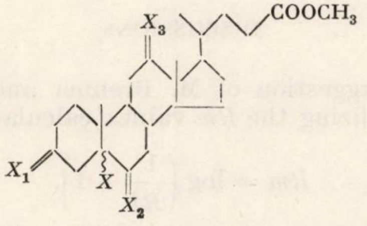
---

[4] V. Cerny, J. Joska and L. Lábler, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **26**, 1658 (1961).

[5] S. Hermanek, V. Schwarz and Z. Cekan, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **26**, 1669 (1961).

[6] S. Hermanek, V. Schwarz and Z. Cekan, *Pharmazie*, **16**, 566 (1961).

[7] V. Schwarz and K. Syhora, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **28**, 101 (1963).



XVI : $X = \beta{-}H$; $X_1 = O$; $X_2 = X_3 = H_2$
XVII : $X = \beta{-}H$; $X_1 = X_3 = H_2$; $X_2 = O$
XVIII : $X = \alpha{-}H$; $X_1 = X_3 = H_2$; $X_2 = O$
XIX : $X = \beta{-}H$; $X_1 = X_2 = H_2$; $X_3 = O$
XX : $X = \beta{-}H$; $X_1 = X_2 = O$; $X_3 = H_2$
XXI : $X = \alpha{-}H$; $X_1 = X_2 = O$; $X_3 = H_2$
XXII : $X = \beta{-}H$; $X_1 = X_3 = O$; $X_2 = H_2$

*Table 1*

**Rf and Rm values of methyl cholanates and etianates in benzene**

| Substances | $Al_2O_3$ S 50/$C_6H_6$ | | $Al_2O_3$ F 25.6/$C_6H_6$ | |
|---|---|---|---|---|
| | *Rf*×100 | *Rm* | *Rf*×100 | *Rm* |
| Methyl 5α-cholanate (I) | 77.6 | −0.540 | 94 | −1.195 |
| „ 5β-cholanate (II) | 77.0 | −0.525 | | |
| *Monoacetates* : | | | | |
| Methyl 3α-acetoxy-5β-cholanate (III) | 33.3 | +0.302 | 82.5 | −0.673 |
| „ 3β-acetoxy-5β-cholanate (IV) | 22.1 | +0.547 | 70.2 | −0.372 |
| „ 3β-acetoxy-5α-cholanate (V) | 25.0 | +0.477 | 74.4 | −0.463 |
| „ 3β-acetoxy-5β-etianate (VI) | 20.0 | +0.602 | 65.0 | −0.269 |
| „ 3β-acetoxy-5α-etianate (VII) | 23.5 | +0.513 | 70.4 | −0.376 |
| „ 6α-acetoxy-5β-cholanate (VIII) | 28.9 | +0.391 | 77.6 | −0.540 |
| „ 12α-acetoxy-5β-cholanate (IX) | 25.0 | +0.477 | 67.6 | −0.319 |
| *Diacetates* : | | | | |
| Methyl 3α, 6α-diacetoxy-5β-cholanate (X) | 10.2 | +0.945 | 38.7 | +0.200 |
| „ 3α, 12α-diacetoxy-5β-cholanate (XI) | 6.4 | +1.165 | 28.4 | +0.402 |
| *Monotosylates* : | | | | |
| Methyl 3α-tosyloxy-5β-cholanate (XII) | 25.0 | +0.477 | 65.2 | −0.273 |
| „ 6α-tosyloxy-5β-cholanate (XIII) | 16.0 | +0.720 | 60.5 | −0.185 |
| „ 12α-tosyloxy-5β-cholanate (XIV) | 27.9 | +0.412 | 63.1 | −0.233 |
| *Ditosylates* : | | | | |
| Methyl 3α, 6α-ditosyloxy-5β-cholanate (XV) | 2.2 | +1.648 | 30.0 | +0.368 |
| *Monoketones* : | | | | |
| Methyl 3-oxo-5β-cholanate (XVI) | | | 41.2 | +0.154 |
| „ 6-oxo-5β-cholanate (XVII) | | | 34.7 | +0.275 |
| „ 6-oxo-5α-cholanate (XVIII) | | | 40.6 | +0.165 |
| „ 12-oxo-5β-cholanate (XIX) | | | 55.3 | −0.092 |
| *Diketones* : | | | | |
| Methyl 3,6-dioxo-5β-cholanate (XX) | | | 5.3 | +1.252 |
| „ 3,6-dioxo-5α-cholanate (XXI) | | | 5.7 | +1.220 |
| „ 3,12-dioxo-5β-cholanate (XXII) | | | 5.2 | +1.261 |

## DISCUSSIONS

Following the suggestion of M. Brenner and G. Pataki[8], we shall discuss our results utilizing the $Rm$ values calculated from the relation :

$$Rm = \log\left(\frac{1}{Rf} - 1\right).$$

Let us consider at first the adsorption of the monosubstituted methyl 5β-cholanates. Plotting the $Rm$ values against the position of the substituents we obtain the diagrams given in figure 1. From these we may draw the following conclusions :

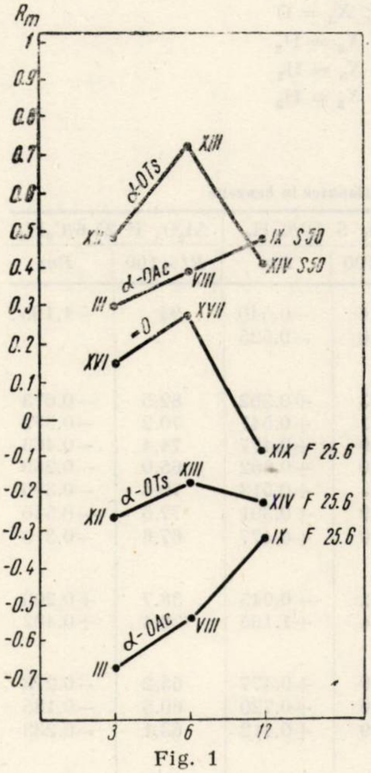


Fig. 1

The substituents in $3\alpha$ and $6\alpha$ position respect the well-known adsorptivity order $=O > OTs > OAc > COOCH_3$, independent of the adsorbent activity, in contrast with those at C-12 which show some inversions. Thus, the $12\,\alpha$-acetoxy compound (IX) is stronger adsorbed than the corresponding $12\alpha$-tosyloxy derivative (XIV) on $Al_2O_3$ S $50/C_6H_6$, whereas on a less active alumina ($F$ $25.6/C_6H_6$) the normal order of adsorptivity is re-established. Such inversions, depending upon the activity of the adsorbent, were already reported.[9]

The oscillation of the $Rm$ values of the $12\alpha$ substituted compounds around those of the $3\alpha$ and $6\alpha$ derivatives, is also noteworthy. This inconsistency is a new argument in favour of the conception that the migration of a substance on the surface of an adsorbent is determined by a relatively large number of antagonistic effects.[10]

As to the relationship between the $Rm$ values of the $3\alpha$ and the corresponding $6\alpha$ substituted compounds a rigorous regularity may be stated, the latter ones being always more strongly adsorbed than the former ones. This phenomenon might be explained by assigning to the $6\alpha$ substituent a greater accessibility than to its $3\alpha$ isomer. But this assumption is evidently in disagreement with the real steric situation within the molecule as it follows from the formula represented in figure 2.

---

[8] M. BRENNER and G. PATAKI, *Helv. Chim. Acta*, **44**, 1420 (1961).

[9] E. LEDERER and M. LEDERER, "Chromatography", 2nd Ed., Elsevier Publishing Co., Amsterdam, 1957, p. 49.

[10] S. HERMANEK, V. SCHWARZ and K. CEKAN, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **28**, 2031 (1963).

A very probable explanation may be given, however, by considering that the skeleton-adsorbent interaction increases by passing from

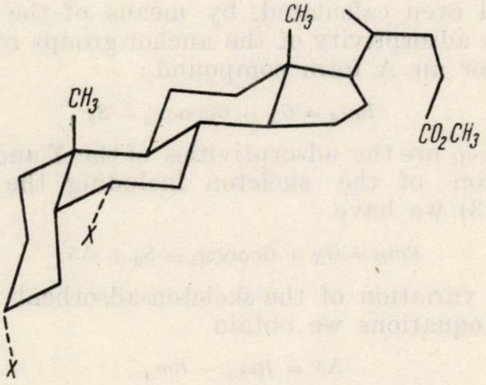


Fig. 2

a 3α substituted compound to its 6α isomer. The shift of the "anchor" group from the end towards the inside of the molecule brings the skeleton closer to the adsorbent surface; this may be illustrated approximately as in figure 3A and 3B. On an alumina with a sufficient low activity a 3 substituted methyl cholanate molecule could be adsorbed as in figure 3C. In exchange, it is easily observable that the presence of a 6 substituent determines always an adsorption as in figure 3B.

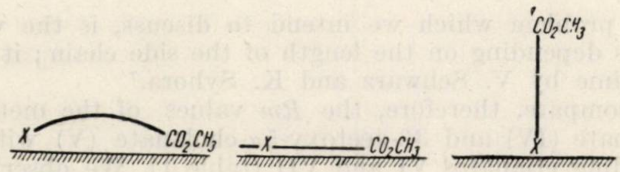

A B C

Fig. 3

We emphasize that the saturated hydrocarbons have a low affinity for the activated alumina. Consequently, an observable effect is produced only if an important part of the molecule becomes involved in the skeleton-adsorbent interaction. On the other hand, the skeleton-adsorbent interaction must decrease exponentially with the distance. Therefore small changes in the position of the skeleton with respect to the adsorbent surface should affect considerably the magnitude of the interaction.

The examples given in table 1 are all changes from an A form to a B form (fig. 3), since even on the less active alumina ($F$ 25.6/$C_6H_6$) the $COOCH_3$ group maintains its affinity towards the adsorbent, as follows from the determinations made on methyl 5α-cholanate (I).

The skeleton-adsorbent interaction effect, which is responsible for the *Rm* increase by passing from a 3α substituent to its 6 α isomer, may be expressed, and even calculated, by means of the Martin relation,[11] assuming that the adsorptivity of the anchor groups remains unchanged. Thus we obtain for an A form compound:

$$Rm_A = G_X + G_{COOCH_3} + S_0$$

where $G_X$ and $G_{COOCH_3}$ are the adsorptivities of the $X$ and $COOCH_3$ groups, $S_0$ the contribution of the skeleton including the system constant.

For B (fig. 3) we have

$$Rm_B = G_X + G_{COOCH_3} + S_0 + \Delta S$$

where $\Delta S$ is the variation of the skeleton-adsorbent interaction.[12]

From these equations we obtain

$$\Delta S = Rm_B - Rm_A$$

By introducing the *Rm* values of 3α substituted and 6α substituted methyl 5β-cholanates (table 1) in this relation, we have:

*on* $Al_2O_3$ *S 50/*$C_6H_6$

$X$ = OTs (XII ⟶ XIII) $\Delta S = +0.243$

$X$ = OAc (III ⟶ VIII) $\Delta S = +0.090$

*on* $Al_2O_3$ *F 25.6/*$C_6H_6$

$X$ = O (XVI ⟶ XVII) $\Delta S = +0.120$

$X$ = OTs (XII ⟶ XIII) $\Delta S = +0.088$

$X$ = OAc (III ⟶ VIII) $\Delta S = +0.133$

Another problem which we intend to discuss, is the variation of the *Rm* values depending on the length of the side chain; it was raised for the first time by V. Schwarz and K. Syhora.[7]

Let us compare, therefore, the *Rm* values of the methyl 3β-acetoxy-5β-cholanate (IV) and 3β-acetoxy-5α-cholanate (V) with those of the corresponding etianates VI and VII (table 1). We observe that the cholanates IV and V are less adsorbed than the corresponding etianates VI and VII, independently of the adsorbent activity.[13] In other words, the lengthening of the side chain results in a decrease of adsorptivity of the steroid molecule.

---

[11] E. STAHL, "Dünnschicht-Chromatographie", Springer Verlag, Berlin, 1962, p. 105.

[12] This assumption should be only cautiously accepted, since we do not fully exclude the interference of some other unknown effects. Efforts will be made in order to obtain new experimental evidences in this direction.

[13] This is true even under the conditions utilized by the above cited authors [7], namely on acetic acid desactivated alumina, with activity degree S 55/$CCl_4$, and using as eluent benzene with 5% etanol. In this system we obtained the following Rf × 100 and Rm values, respectively: IV 88.3 (−0.878), V 91.1 (−1.015), VI 85.2 (−0.760) and VII 85.7 (−0.778).

This change of the adsorptivity may be explained by the variation of the solvent-solute interaction; this depends on the polarity of the whole molecule. If we consider that the polarity of the whole molecule is measured by the ratio of the number of the polar groups to that of $CH_2$ groups, it follows that an increase of the latter will enhance the interaction with a non-polar solvent (benzene). Consequently, the substance will migrate more rapidly, i.e. it will have a smaller *Rm* value.

This "homology effect" is not the single one which should be taken into account. Indeed, the skeleton - adsorbent interaction should appear also here, acting in the same direction as the homology. Taking the alpha face adsorption rule for granted, it is easily observable that the fixation of a molecule by two anchor groups, one in 3 and the other in 17β position (such as in a 3 substituted etianic ester or acid), brings the whole skeleton closer to the surface of the adsorbent than it does for a cholanic acid derivative whose long side chain permits an adsorption approximately as in figure 3A. It must be noted that the small solvent molecules displaying a greater affinity for the alumina than the hydrocarbonic steroid skeleton, they should play a role in holding away the major part of the molecule from the adsorbent surface, by insertion between it and the steroid (fixed at its two extremities). In conclusion, the skeleton - adsorbent interaction tends to decrease the Rm value of a 3 substituted cholanic acid (or ester) with respect to the corresponding etianic derivative.

If we consider now the differences between the *Rm* values of the cholanates VI and VII and the corresponding etianates IV and V, we observe an equalizing tendency as the activity of the adsorbent increases. This fact points to the interference of a third effect, strongly dependent on the polarity of the system, and acting in an opposite direction as to the above-mentioned ones. Evidences concerning the existence and the nature of this effect were found in the paper of V. Schwarz and K. Syhora.[7] By investigating the influence of the side chain length on the adsorptivity of some 3 hydroxylated cholanic and etianic acids (the utilized system was mentioned in footnote [13]) they pointed out that the adsorptivity decreases as the side chain becomes shorter. They explained this phenomenon by admitting that the adsorption of the beta orientated carboxylic group in 3 substituted etianic acid is sterically hindered, whereas the adsorption of the same group situated at the end of a long, beta orientated, side chain does not undergo any steric hindrance owing to its free rotation. Evidently, these suppositions are true only if the alpha face adsorption rule is respected.

Apparently the results of the Czechoslovak authors contradict our findings. In fact, as we anticipated above, the steric effect is an additional one, which acts *concomitantly* and in opposite direction as to the homology and the skeleton-adsorbent interaction effects. Which of them controls the phenomenon depends upon certain structural factors and upon the conditions used. If the anchor groups are highly polar (OH and COOH) and the adsorbent is active, the steric effect dominates.[14] On the other hand, the relatively low polarity of the OAc and $COOCH_3$ groups favours the homology and the skeleton-adsorbent interaction effects. The steric hindrance appears here only by diminishing the action of the first two; its intervention increases in importance as the activity of the adsorbent becomes greater; this explains the equalizing tendency of *Rm* values by passing from a lower activity alumina to a more active one.

Finally, we emphasize that we do not consider the above given explanations as being fully demonstrated. They are regarded only as working hypotheses, which will form the bases of our future researches.

*Acknowledgement.* — We are grateful to Prof. Ch. Tamm (University Basel), Dr. E. Seebeck and Dr. A. von Wartburg (Sandoz, Basel) for supplying samples of some compounds used in these investigations.

---

[14] The dependence of this effect upon the affinity of the anchor groups towards the adsorbent follows also from the investigations of the above quoted authors.[7] They showed that the methyl esters of certain 3β-hydroxylated steroidal acids owning side chains with different lengths present no adsorptivity differences. They explained this by the low interaction between the $COOCH_3$ group and the adsorbent.

Revue Roumaine de Chimie, 9, 531–543 (1964)

# THE REACTION BETWEEN SODIUM ALKOXIDES AND α-HALOKETONES. III.

## THE REACTION OF SODIUM METHOXIDE ON *p*-, *m*- AND *o*-NITRO-α-BROMOPROPIOPHENONES

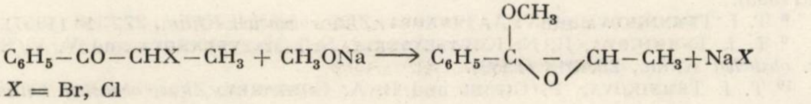
NICOLAE ALMÁSI, LADISLAU SZOTYORI and MARGARETA DOMOKOS

Laboratory of Organic Chemistry of the Babeş-Bolyai University Cluj, Str. Arany János 11

*Received May 22, 1964*

The reaction between sodium methoxide and *p*-, *m*- and *o*-nitro-α-bromopropiophenones is investigated. It is shown that the reaction between the *p*-nitro, and *m*-nitro-α-bromopropiophenone and sodium methoxide leads exclusively to the corresponding epoxyether (1-*p*-nitro, and 1-*m*-nitro-phenyl-1-methoxy-1,2-epoxypropane respectively). In the case of the *o*-nitro-α-bromopropiophenone only the isomerization product of the epoxyether, namely the 1-*o*-nitro-phenyl-1-methoxy-acetone was obtained; however the presence of the epoxyether in the crude product was proved. The structures of the new compounds obtained were established chemically and by infrared spectroscopy. The kinetic investigation of the followed reactions (the determination of the rate-constants, activation enthalpies and entropies) brought new proofs for the reaction mechanism, exposed in an earlier paper.

Temnikova and co-workers[1] as well as Stevens and co-workers[2] found that the reaction between α-bromo-, respectively α-chloropropiophenone and sodium methoxide proceeds according to the following scheme:



$$C_6H_5-CO-CHX-CH_3 + CH_3ONa \longrightarrow C_6H_5-\overset{OCH_3}{\overset{|}{C}}\underset{O}{\diagdown - \diagup}CH-CH_3 + NaX$$

$X = Br, Cl$

I

the reaction product is an epoxyether namely 1-phenyl-1-methoxy-1,2-epoxypropane (I).

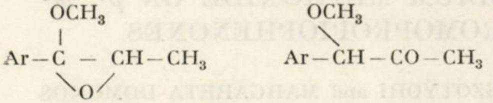
---

[1] T. I. TEMNIKOVA and E. N. KROPACEVA, *Zhur. obshchei Khim.*, **19**, 1917 (1949).

[2] C. L. STEVENS, W. MALIK and R. PRATT, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 4758 (1950).

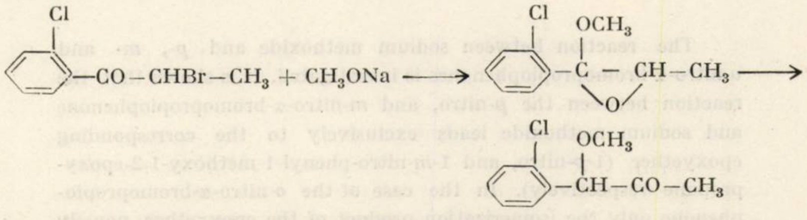
In this case as well as for all other similar reactions starting from other aryl-aliphatic α-haloketones the only product which could be isolated was the corresponding epoxyether.[3–15]

In a previous paper[16] it was shown, unlike this reaction the reaction between sodium methoxide and α-bromo-p-chloro-, respectively m-chloropropiophenone leads to a mixture of two isomers with the following structures:



$Ar = p-Cl-C_6H_4,\ m-Cl-C_6H_4$

In the case of the reaction between o-chloro-α-bromopropiophenone and sodium methoxide it was possible to isolate only one product, namely 1-o-chlorophenyl-1-methoxy-acetone. This reaction proceeds according to the following scheme:



The present paper reports about the results of the reaction between sodium methoxide and p-, m- and o-nitro-α-bromopropiophenones carried out in methanolic solution.

In all cases it was possible to isolate only one product: from the reaction between p-nitro- and m-nitro-α-bromopropiophenone and sodium methoxide only the corresponding epoxyether (1-p-nitrophenyl-1-methoxy-1,2-epoxypropane II, respectively 1-m-nitrophenyl-1-methoxy-1,2-epoxypropane III) were formed, while from the reaction of o-nitro-

---

[3] T. I. Temnikova and N. I. Almási, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, **81**, 211 (1951).

[4] T. I. Temnikova and N. I. Almási, *Zhur. obshchei Khim.*, **23**, 1498 (1953).

[5] T. I. Temnikova and N. I. Almási, *Zhur. obshchei Khim.*, **23**, 1338 (1953).

[6] C. L. Stevens and Th. H. Coffield, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 1919 (1958).

[7] T. I. Temnikova, A. K. Petriaeva and S. S. Skorohodov, *Zhur. obshchei Khim.*, **25**, 1575 (1955).

[8] T. I. Temnikova and V. A. Ivanova, *Zhur. obshchei Khim.*, **27**, 340 (1957).

[9] T. I. Temnikova, R. N. Kovalevskaia, N. I. Matveenkova and V. V. Skliarova, *Zhur. obshchei Khim.*, **29**, 318 (1959).

[10] T. I. Temnikova, P. Gissel and B. A. Gontarev, *Zhur. obshchei Khim.*, **30**, 776 (1960).

[11] C. L. Stevens and S. J. Dykstra, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 5975 (1953).

[12] C. L. Stevens and S. J. Dykstra, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 4402 (1954).

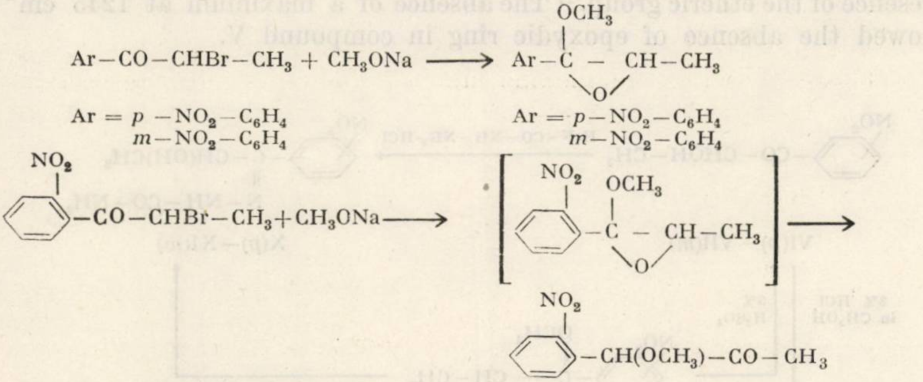
[13] C. L. Stevens and J. Tazuma, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 715 (1954).

[14] C. L. Stevens, R. L. Mc Lean and A. J. Weinheimer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 2276 (1958).

[15] C. L. Stevens, R. L. Mc Lean and A. J. Weinheimer, *Chem. and Ind.* **1957**, 1321.

[16] L. Szotyory and E. Hamburg, *J. prakt. Chem.* **22**, 202 (1963).

α-bromopropiophenone with sodium methoxide only 1-*o*-nitrophenyl-1-methoxy-acetone (V) was isolated.



$$Ar-CO-CHBr-CH_3 + CH_3ONa \longrightarrow Ar-\overset{OCH_3}{C}-CH-CH_3 \text{ (epoxide, } -O- \text{ bridge)}$$

$Ar = p-NO_2-C_6H_4$ ; $Ar = p-NO_2-C_6H_4$ II

$m-NO_2-C_6H_4$ ; $m-NO_2-C_6H_4$ III

IV

V

The structure of compounds II, III and V was proved chemically and by means of infrared spectra.

The compounds II and III hydrolysed in hot dilute sulphuric acid giving *p*-nitro- and *m*-nitro-α-hydroxypropiophenone (VI, VII), respectively.

By the action of gaseous hydrochloric acid dissolved in methanol both epoxyethers yielded crystalline dimers (2,5-dimethyl-3,6-dimethoxy-3,6-di-*p*, respectively *m*-nitrophenyl-dioxane VIII, IX), formed in similar conditions also from hydroxypropiophenones VI and VII.

By reaction with semicarbazide hydrochloride compounds II and III formed semicarbazones (X and XI), identical to those obtained from hydroxypropiophenones VI and VII.

The solution of magnesium bromide in absolute ether caused the isomerization of II and III, giving the corresponding methoxyketones, namely the 1-*p*-nitro and the 1-*m*-nitrophenyl-1-methoxy-acetone (XII, XIII) respectively.

The reactions applied for characterizing the epoxyethers II and III may be represented by the scheme (see above).

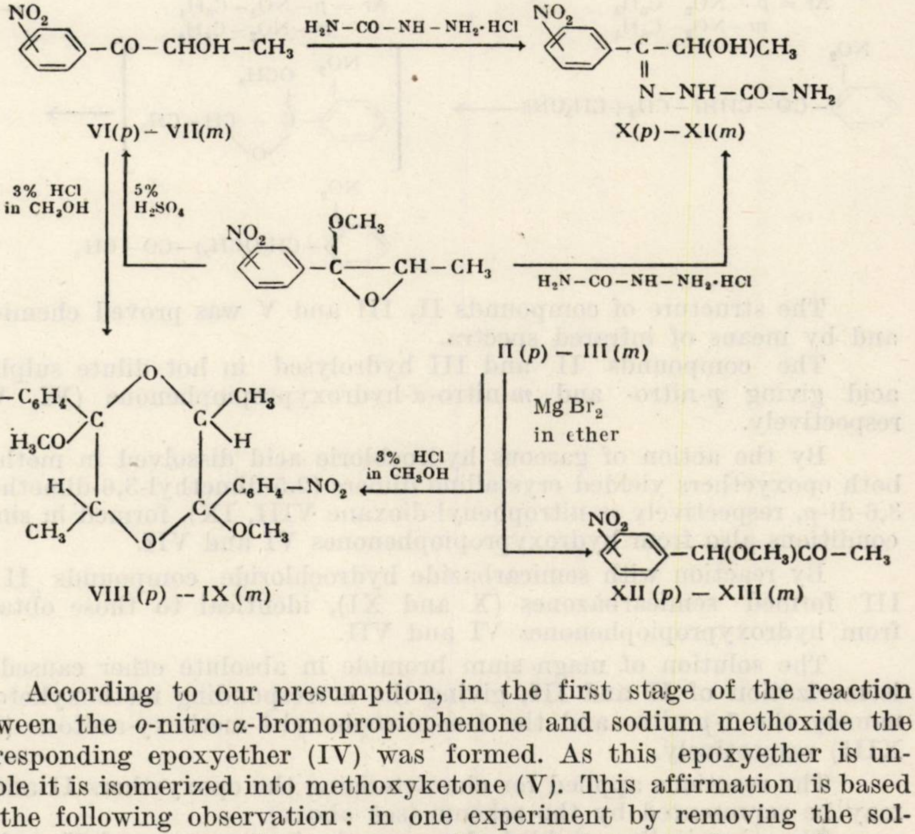
The chemically established epoxyetheric structure of II and III was confirmed by their infrared spectra. In the spectra of II and III as well as in the spectra of the chloro-substituted analogs[16] a maximum at 1245 cm$^{-1}$ indicating the epoxyetheric group[17] was observed.

Compounds V do not give the characteristic reaction of epoxyethers, however they formed semicarbazones easily, a fact which indicates the aliphatic ketonic structure. The existence of a sharp maximum at 1730 cm$^{-1}$ in the infrared spectra of V confirmed also the presence of the aliphatic ketone group.[17] The maximum at 1355 cm$^{-1}$

---

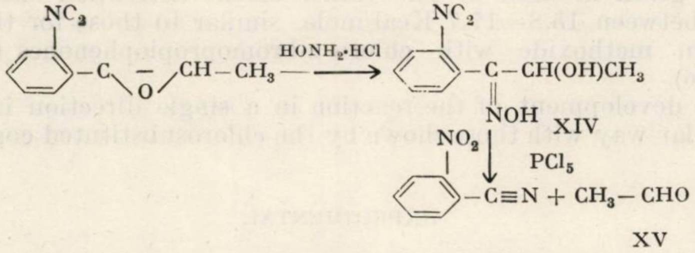
[17] A. D. CROSS, Introduction to Practical Infrared Spectroscopy, ed. 1, Butterworth, London 1960.

corresponds to the deformation vibration of the methyl group and characterizes the $CH_3-CO$ group, while that at 1105 $cm^{-1}$ indicates the presence of the etheric group.[17] The absence of a maximum at 1245 $cm^{-1}$ showed the absence of epoxydic ring in compound V.


NO₂
—CO—CHOH—CH₃
H₂N—CO—NH—NH₂·HCl
NO₂
—C—CH(OH)CH₃
N—NH—CO—NH₂
VI(p) – VII(m)
X(p) – XI(m)
3% HCl in CH₃OH
5% H₂SO₄
NO₂
OCH₃
—C——CH—CH₃
O
H₂N—CO—NH—NH₂·HCl
II (p) — III (m)
Mg Br₂ in ether
O₂N—C₆H₄
H₃CO
C
O
CH₃
C
H
3% HCl in CH₃OH
H
C
CH₃
O
C
C₆H₄—NO₂
OCH₃
NO₂
—CH(OCH₃)CO—CH₃
VIII (p) — IX (m)
XII (p) — XIII (m)

According to our presumption, in the first stage of the reaction between the *o*-nitro-α-bromopropiophenone and sodium methoxide the corresponding epoxyether (IV) was formed. As this epoxyether is unstable it is isomerized into methoxyketone (V). This affirmation is based on the following observation: in one experiment by removing the solvent in vacuum at cold it was possible to isolate a yellow crude product which after 1—2 minutes changed exothermically its colour in dark red, the colour of the final products in all the other cases. Only in this case the isomerization occurred after removing the solvent, in other cases this transformation appeared during the reaction, respectively during the removal of solvent.

The presence of the epoxyether (IV) in the crude product of the reaction was evidenced as follows: after partial removal of the solvent, hydroxylaminehydrochloride was added in the presence of pyridine and ethanol to the row product. The oxime of the *o*-nitro-α-hydroxypropiophenone (XIV) was isolated; it could have been formed only from the epoxyether IV. This oxime was subjected to a second order Beckmann transposition[18] and *o*-nitrobenzonytrile was formed.



Based on the fact that the *p*- and *m*-nitroepoxyethers are so stable that without isomerization they were the single products of the reaction between sodium methoxide and the corresponding α-bromoketones (although the *o*-substituted nitro (and chloro) compounds could not be isolated) it is presumed that in the case of aryl-aliphatic *ortho*-substituted epoxyethers there exists a steric thermodynamic effect, which leads to the decrease of the stability of the epoxy-compounds.

A kinetic study of the reaction between sodium methoxide and nitro-α-bromo-propiophenones, was made in order to bring new proofs for the reaction mechanism previously exposed[19] and for the determination of the activation enthalpy and activation enthropy of the reactions depending on the nature and the position of the substituent in the aromatic ring.

According to the nucleophilic character of the reaction, the value of the rate constants varies with the position of the substituent in the ring, as follows :

$$k_{p\text{-}NO_2} \rangle \, k_{m\text{-}NO_2} \rangle \, k_{o\text{-}NO_2}$$

Taking into account only the inductive and conjugative effects, the rate constant of the *o*-nitro derivative should be higher than the rate constant of the *m*-substituted derivative. The low value of the rate constant and the more negative value of the activation entropy show — in the case of *o*-chloro-derivatives[19] — the existence of a kinetic steric retardation. This result agrees with the reaction mechanism proposed, and with the affirmation of many authors[2,20-22] who—on the basis of the structure of the reaction product — assert that in the reaction of sodium alkoxides with α-halogeno-aryl-aliphatic ketones the nucleophilic agent attacks the carbonylic carbon atom with partially positive charge.

---

[18] A. Werner and Th. Detscheff, *Chem. Ber.*, **38**, 69 (1905).

[19] N. Almási, L. Szotyory and M. Domokos, *J. prakt. Chem.*, **23**, 1 (1964).

[20] A. M. Ward, J. Chem. Soc. *1929*, 1541 ; *Chem. Zentr.*, **1929**, II.2559.

[21] Problemy mehanizma organiceskih reactzii, ed. 1, Izd. Akad. Nauk Ukrainsk. SSR Kiev, 1954, p. 280.

[22] V. I. Veksler, *Zhur. obshchei Khim.*, **20**, 1289 (1950).

By determining the rate-constants at different temperatures it was possible to calculate the activation enthalpies and entropies of the reactions given in table 2. The values of the activation enthalpies are situated between 15.8—17.7 Kcal/mole, similar to those for the reaction of sodium methoxide with chloro-α-bromopropiophenones (15.9—17.2 Kcal/mole).

The development of the reaction in a single direction is explained in a similar way with those shown by the chlorosubstituted compounds.[19]

## EXPERIMENTAL

### o- *and* m-*nitro-propiophenone*

According to the procedure of Keneford and Simpson[23] by treating 60 ml of propiophenone with a mixture of 300 ml of concentrated nitric acid ($d = 1.5$) and 8 ml acetic acid from about —10 to 0° 41.5 g (52.5%) of *m*-nitro-propiophenone were obtained m.p. 101—2°; lit. m.p. 101—2°, and 25.9 g (32.7%) of *o*-nitro-propiophenone, b.p.$_{6\text{-}7}$ 155—8°; lit.[24] b.p.$_{2\text{-}3}$ 152—3°.

### α-*Hydroxy-propylbenzene*

α-Hydroxy-propylbenzene, b.p.$_{14}$ 100—1°; lit. b.p.$_{15}$ 108—110°, was prepared in 82% yield by the reaction of freshly distilled benzaldehyde (148.5 g) and ethylmagnesium-iodide (from 38 g magnesium and 222 g of ethyliodide) by following the indications of Klages.[25]

### o- *and* p-*nitro-propiophenone*

The method described by Chaudhuri and Ghosh[26] was employed with some modifications. From 126 g of α-hydroxy-propylbenzene by nitration with a mixture of 44.5 ml nitric acid ($d = 1.5$) and 200 ml acetic anhydride, 130.5 g (77.9%) of crude nitrated product was obtained using 1 ml of concentrated sulphuric acid as catalyst.

Without the separation of *o*- and *p*-nitro-α-hydroxy-propylbenzene — which requires repeated fractionated distillation under very reduced pressure (0.1 Hg mm), — the crude mixture of two isomers (130.5 g) was slowly added under stirring to a solution of 213 g of sodium bicromate in 110 ml of concentrated sulphuric acid and 550 ml of water. When the addition was complete, the reaction mixture was heated under stirring on a water bath up to 55—60° for another 3—4 hours. Then it was poured into ice water, the solid obtained was collected on a Buchner funnel dried in the air and recrystallized from alcohol. 27.7 g (16.7%) of pure *p*-nitro-propiophenone were obtained m.p. 90°; lit. m.p. 88—9°. The semicarbazone derivative melted at 197° after recrystallization from diluted alcohol; lit. m.p. 198—200°.

The aqueous filtrate of the *p*-nitro-propiophenone was extracted with ether and the ethereal solution was dried over sodium sulphate. The ether was removed, and the residue distilled through a short column under reduced pressure in order to give 27 g (16.3%) of *o*-nitro-propiophenone, b.p.$_3$ 126°; lit. b.p.$_{6-7}$ 155—8°. The semicarbazone derivative melted at 183°, after recrystallization from alcohol; lit. m.p. 180—1°.

---

[23] J. R. Keneford and J. C. E. Simpson, *J. Chem. Soc.*, **1948**, 354.

[24] B. L. Zenitz and W. H. Hartung, *J. Org. Chem.*, **11**, 444 (1946).

[25] A. Klages, *Chem. Ber.*, **36**, 612 (1903).

[26] A. R. Chaudhuri and T. N. Ghosh, *J. Indian Chem. Soc.*, **28**, 563 (1951); *Chem. Abstr.* 2132 (1953).

p-*nitro-α-bromopropiophenone*

The procedure employed was an adaptation of the method of Ianovskaia and Terentiev. [27] As brominating agent dibromodioxane was used, also described by these authors. [28] To a solution of 25 g of *p*-nitro-propiophenone in 160 ml of dioxane, 37.5 g of dibromodioxane was added in small quantities. The decoloured solution was poured into cold water, and removing the solvents (ether and dioxane) under reduced pressure, the residue crystallized on cooling during several days. The yield of *p*-nitro-α-bromopropiophenone was 23 g (63.8 %), m.p. 18 – 20°.

$C_9H_8O_3NBr$ (258.1) *Calcd.* : Br, 30.96. *Found* : Br, 30.46 %.

The *p*-nitro-propiophenone on bromination in glacial acetic acid or in carbon tetrachloride does not give a crystalline product. In both cases a brown-red oil was obtained, without any tendency of crystallization.

o- *and* m-*nitro-α-bromopropiophenone*

To a solution of 0.2 moles of *o*-nitro-propiophenone (respectively *m*-nitro-propiophenone) in 150 ml of glacial acetic acid, 0.2 moles of bromine were added dropwise by stirring. If it is necessary, one can immerse the reaction flask for some minutes in a water bath heated at 80°. After the reaction subsided, the solution was poured on ice. The *o*- respectively *m*-nitro-α-bromopropiophenone was separated as a solid.

The *o*-nitro-α-bromopropiophenone was recrystallized from ether to give 26.4 g (51.2 %) of pure substance ; m.p. 73.5°.

$C_9H_8O_4NBr$ (258.1) *Calcd.* : Br, 30.96. *Found* : Br, 30.66 %.

The *m*-nitro-α-bromopropiophenone was recrystallized from an ether-petroleum ether mixture to yield 38 g (73.6 %) of pure product ; m.p. 65° ; lit. [25] m.p. 65°.

*1-*p-*nitro-phenyl-1-methoxy-1,2-epoxy-propane* (II)

A solution of 12.8 g (0.05 mole) of *p*-nitro-α-bromopropiophenone in 100 ml of absolute methanol was mixed at 30° with a solution of 0.05 mole of sodium methoxide in 19.7 ml of methanol. After 3 ½ minutes the reaction mixture was poured into 1200 ml of ice-water and extracted with ether. To the etheral solution 20 ml of benzene was added and dried over sodium sulphate at 0° in a dark place. After the solvents (ether and benzone) were removed under reduced pressure at room temperature, an additional 10 ml of benzene was added to the residue, which also was removed in vacuum. In this way the residue had been completely freed from methanol and possible traces of water. The distillation gave 6.5 g (63.1 %) of the epoxyether II, b.p.$_4$ 133 – 6°, $n_D^{23}$ 1.5380, $\lambda_{max}$ in I.R. at 1245 cm$^{-1}$.

The distillate solidified in short time in refrigerator. Washed with a small quantity of cold ether, the epoxyether melted at 51.5 – 52°.

$C_{10}H_{11}O_4N$ (209.2) *Calcd.* : C, 57.41 ; H, 5.30 ; N,6.70. *Found* : C, 57.52 ; H, 5.51 ; N, 6.95 %.

The semicarbazone derivative melted at 202° (dec.) after recrystallization from diluted alcohol.

$C_{10}H_{12}O_4N_4$ (252.2) *Calcd.* : N, 22.21. *Found* : N. 22.37 %.

A mixture melting point with the semicarbazone of *p*-nitro-α-hydroxy-propiophenone (VI), prepared by hydrolysis of the epoxyether II, was not depressed.

*1-*m-*nitro-phenyl-1-methoxy-1,2-epoxy-propane* (III)

A solution of 15.5 g (0.06 mole) of *m*-nitro-α-bromopropiophenone in 170 ml of absolute methanol was mixed at 30° with a solution of 0.06 mole of sodium methoxide in 20.4 ml of methanol. After 3.5 minutes the reaction mixture was poured into ice-water and treated, as above. The yield of the epoxyether III was 9 g (71.7%), b.p.$_3$ 131–2°, $n_D^{23}$ 1.5316, $d_4^{23}$ 1.2181, $\lambda_{max}$ in I.R. at 1245 cm$^{-1}$.

---

[27] L. A. IANOVSKAIA and A. P. TERENTEV, *Zhur. obshchei Khim.*, **22**, 1598 (1952).

[28] L. A. IANOVSKAIA, A. P. TERENTEV and L. I. BELENKII, *Zhur. obshchei Khim* , **22**, 1594 (1952).

$C_{10}H_{11}O_4N$ (209.2) *Calcd.* : C, 57.41 ; H, 5.30 ; N, 6.70. *Found* :C, 57.63 ; H, 5.51 ; N, 6.88%.

It is important to notice, that the crude epoxyether before the distillation must be completely water-free.

The semicarbazone derivative melted at 202–202.5° (dec.), after recrystallization from diluted alcohol.

$C_{10}H_{12}O_4N_4$ (252.2) *Calcd.* : N, 22.21. *Found.* : N, 22.09.

The admixture of this product with the semicarbazone of *m*-nitro-α-hydroxy-propiophenone (VII), obtained from the epoxyether III by hydrolysis did not depress the melting point.

### *1*-p-*nitro- (XII) and 1*-m-*nitro- (XIII) phenyl-1-methoxy-acetone*

An ethereal solution of magnesium bromide was prepared from the reaction of bromine (7 g), and magnesium (1.5 g) in anhydrous ether (100 ml). 3.35 g of the epoxyether II respectively III were added dropwise to this solution with stirring. The mixture was stirred at reflux temperature for ten hours after which the viscous mass was decomposed with diluted hydrochloric acid. The ethereal solution was washed several times with dilute hydrochloric acid, then with a dilute solution of sodium hydroxyde, then dried over sodium sulphate and distilled.

The yield of both ketones (XII and XIII) was 1.7 g (50.7%).

1-*p*-nitro-phenyl-1-methoxy-acetone (XII) boiled at 142–3°/3 mm $n_D^{23}$ 1.5457, $d_4^{23}$ 1.2135.

$C_{10}H_{11}O_4N$ (209.2) *Calcd.* : C, 57.41 ; H, 5.30 ; N, 6.70. *Found* : C, 57.66 ; H, 5.38 ; N, 6.58 %.

It gave instantaneously the semicarbazone, which after recrystallization from dilute alcohol melted at 188.5°.

$C_{11}H_{14}O_4N_4$ (266.3) *Calcd.* : N, 21.05. *Found* : N, 21.36 %.

1-*m*-nitro-phenyl-1-methoxy-acetone (XIII) boiled at 144°/3 mm, $n_D^{23}$ 1.5351, $d_4^{23}$ 1.2086. The ketone XIII on cooling during some days solidified and was recrystallized from petroleum ether or from dilute alcohol, m.p. 48.5°.

$C_{10}H_{11}O_4N$ (209.2) *Calcd.* : C, 57.41 ; H, 5.30 ; N, 6.70. *Found* : C, 57.20 ; H, 5.06 ; N, 6.56 %.

The semicarbazone recrystallized from dilute alcohol melted at 198°.

$C_{11}H_{14}O_4N_4$ (266.3) *Calcd.* : N, 21.05. *Found* : N, 21.14 %.

### *2,5-dimethyl-3,6-dimethoxy-3,6-di(*p-*VIII and* m-*IX nitro-phenyl)-dioxane*

One g of 1-*p*, respectively 1-*m*-nitro-phenyl-1-methoxy-1,2-epoxy-propane was dissolved in 5 ml methanol, containing 3 % of gaseous chlorhydric acid. After some hours the dimer VIII respectively IX separate as a solid, which were recrystallized from a dioxane-water mixture.

The dimer VIII melted at 258–60°.

$C_{20}H_{22}O_8N_2$ (418.4) MW = 400.0. *Calcd.* : C, 57.41 ; H, 5.30 ; N, 6.70 ; OCH$_3$, 14.83. *Found* : 57.19 ; H, 5.09 ; N, 6.90 ; OCH$_3$, 15.02 %.

This dimer VIII was identical with the dimer prepared from the *p*-nitro-α-hydroxy-propiophenone VI in similar conditions.

The dimer IX melted at 27–2°, after recrystallization from a dioxane-water mixture.

$C_{20}H_{22}O_8N_2$ (418.4) MW = 407.5. *Calcd.* : C, 57.41 ; H, 5.30 ; N, 6.70 ; OCH$_3$, 14.83. *Found.* : C, 57.38 ; H, 5.10 ; N, 6.48 ; OCH$_3$, 14.70 %.

The melting point was not depressed when mixed with the dimer obtained from the *m*-nitro-α-hydroxy-propiophenone (VII).

p-*nitro-VI and* m-*nitro-VII α-hydroxy-propiophenone*

2 g of *p*-, respectively *m*-nitro-epoxyether were added to a solution of 5 % of sulphuric acid. The mixture was vigorously stirred and heated to 100° during six hours. The cooled mixture was extracted with ether, the ethereal solution washed with sodium bicarbonate solution, dried with anhydrous sodium sulphate, then the solvent was removed under reduced pressure.

*p*-nitro-α-hydroxy-propiophenone (VI) :

$C_9H_9O_4N$ (195.2) *Calcd.* : N, 7.18. *Found* : N, 7.07 %.

The semicarbazone derivative after recrystallization from dilute alcohol melted at 202°(dec.)

$C_{10}H_{12}O_4N_4$ (252.2) *Calcd.* : N, 22.21. *Found* : N, 22.16 %.

The melting point was not depressed when mixed with the semicarbazone obtained from the epoxyether II.

From the *p*-nitro-α-hydroxy-propiophenone (VI) by dissolving in methanol, containing 3 % of gaseous hydrochloric acid, a crystalline product was obtained, m.p. 258.5—60°, identical with the dimer formed from the expoxyether II, in similar conditions.

$C_{20}H_{22}O_8N_2$ (418.4) *Calcd.* : $OCH_3$, 14.83. *Found* : $OCH_3$, 15.00 %.

*m*-nitro-α-hydroxy-propiophenone (VII) :

$C_9H_9O_4N$ (195.2) *Calcd.* : N, 7.18. *Found* : N, 7.36 %.

The semicarbazone melted at 203° (dec.) after recrystallization from dilute alcohol.

$C_{10}H_{12}O_4N_4$ (252.2) *Calcd.* : N, 22.21. *Found* : N, 22.41 %.

The melting point of the mixture with the semicarbazone obtained from the epoxyether III was not depressed.

The dimer prepared from the *m*-nitro-α-hydroxy-propiophenone (VII) melted at 271—3° and the melting point was not depressed when mixed with the dimer obtained from the epoxyether III.

$C_{20}H_{22}O_8N_2$ (418.4) *Calcd.* : $OCH_3$, 14.83. *Found* : $OCH_3$, 14.59 %.

*1-*o*-nitro-phenyl-1-methoxy-acetone* (V)

A solution of 11.6 g (0.045 mole) of *o*-nitro-α-bromo-propiophenone in 100 ml of absolute methanol was heated at 40° with 0.045 mole of sodium methoxide dissolved in 17.8 ml of methanol for ten minutes, after which the reaction mixture was poured into 1000 ml of ice-water and extracted with ether. To the ethereal solution 20 ml of benzene was added, dried over sodium sulphate and then the solvent removed under reduced pressure at room temperature. 10 g crude product were obtained, an orange coloured oil. After a few minutes this oil warmed up by itself and its colour turned into red-brown. With the exception of this single experiment, we failed to isolate a light-coloured crude product, so we observed no more this warming. The distillation gave 4 g (42.5 %) of the ketone V, b.p.$_4$ 140—1°, $n_D^{23}$ 1.5432, $d_4^{23}$ 1.2271, $\lambda_{max}$ in I.R. at 1730 cm$^{-1}$, 1355 cm$^{-1}$ and 1105 cm$^{-1}$.

$C_{10}H_{11}O_4N$ (209.2) *Calcd.* : C, 57.41 ; H, 5.30 ; N, 6.70. *Found* : C, 57.37 ; H, 5.39 ; N, 6.86 %.

The semicarbazone recrystallized from dilute alcohol melted at 165.5—166°.

$C_{11}H_{14}O_4N_4$ (266.3). *Calcd.* : N, 21.05. *Found* : N, 21.22 %.

The crude product (before the distillation) gave instantaneously a semicarbazone, which melted at 222—3° (dec.) after repeated recrystallization from alcohol diluted with a small quantity of water.

$C_{10}H_{12}O_4N_4$ (252.2) *Calcd.* : N, 22.21. *Found* : N, 22.41 %.

Everything,—the high temperature of the melting point, as well as the fact, that the semicarbazone derivative decomposes at this temperature and the result of the analysis — points to a compound derived from an α-hydroxy-ketone. So the semicarbazone melted at 222—3° was formed from the 1-*o*-nitro-phenyl-1-methoxy-1,2-epoxy-propane (IV), which exists in a few per cent in the crude product.

*Oxime of 1-o-nitro-phenyl-1-methoxy-1,2-epoxy-propane (XIII) and its second order Beckmann rearrangement*

The oxime was prepared from 6 g of the crude product— obtained from the reaction of the epoxyether (IV) and sodium methoxide — and 9 g of hydroxylamine hydrochloride dissolved in 60 ml of ethanol and 30 ml of pyridine. The reaction mixture refluxed for a few minutes after which the largest quantity of the solvents was evaporated in vacuum at low temperature and the residue poured into ice-water. The separated oil solidified when the aqueous solution was cooled and acidified. The oxime was recrystallized from dilute alcohol, from the decaline, m.p. 104°.

$C_9H_{10}O_4N_2$ (210.2) *Calcd.* : N, 13.32. *Found* : N, 13.30%.

The oxime XIII was subjected to the second order Beckmann isomerization, following the general procedure of Werner and Detscheff.[18]

Phosphorus pentachloride was added in small portions to a solution of oxime in ether with stirring, until the phosphorus pentachloride dissolved no more. The mixture was washed with a solution of sodium carbonate, the ether layer was dried over sodium sulphate, the solvent was evaporated and the residue was recrystallized from water. M.p. 110°, $C_7H_4O_2N_2$ (148.1) *Calcd.* : N, 18.91. *Found* : N, 19.19%.

The determination of the melting point with an authentic sample of *o*-nitro-benzonytrile gave no depression.

## KINETIC DETERMINATIONS

The measurement technique used was described in a previous paper.[19]

*Kinetic data for the reaction of the sodium methoxide and* o-, m- *and* p-*nitro-α-bromopropiophenones*

*Table 1*

**Conditions of the measurements**

| Compound | Ketone Mole/l | $CH_3ONa$ Mole/l | Total volume in ml | Temperature °C |
|---|---|---|---|---|
| *o*-$NO_2$-α-Br-propiophenone | 0.04 | 0.04 | 25 | 0,20,25 |
| *m*-$NO_2$-α-Br-propiophenone | 0.02 | 0.02 | 25 | 0,10 |
| *p*-$NO_2$-α-Br-propiophenone | 0.02 | 0.02 | 25 | 0,10 |

The plots of the reaction between sodium methoxide and *o*-nitro-α-bromopropiophenone (fig. 2), *m*-nitro-α-bromopropiophenone (fig. 3) and *p*-nitro-α-bromopropiophenone (fig. 4) are given at different temperatures.

The rate constants were calculated on the basis of the equation which is applicable to reactions of second order :

$$k = \left[\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0}\right]\frac{1}{t}$$

where $C_0$ = the initial concentration of the components at $t = 0$, expressed in Mole/l;

$C$ = the concentration of the components at any time;

$t$ = the time in seconds.

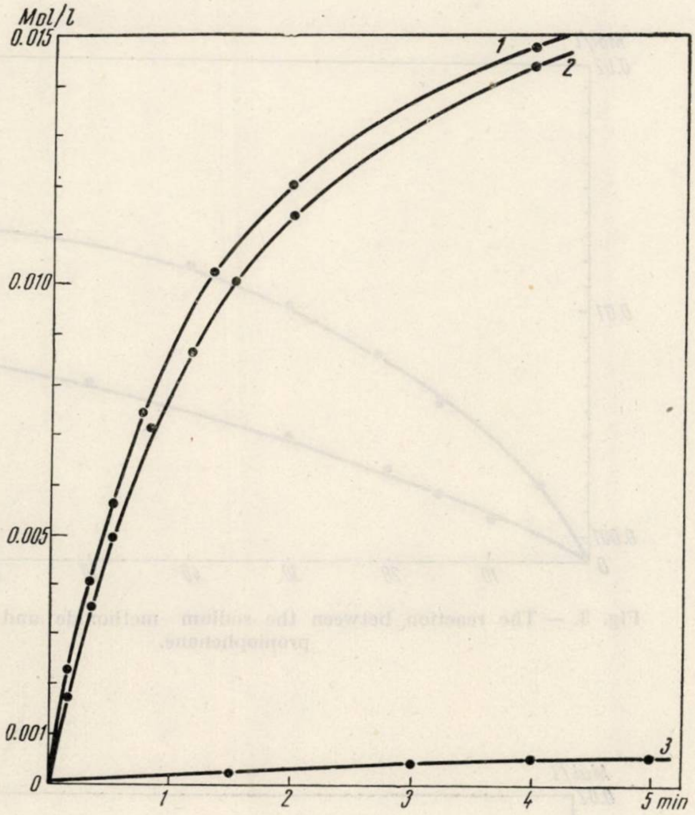


Fig. 1. — The rate-curves of the reactions between sodium methoxide and *p*-nitro-(1), *m*-nitro-(2) respectively *o*-nitro-α-bromopropiophenones (3) at 10°.

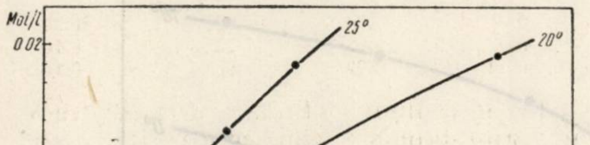


Fig. 2. — The reaction between the sodium methoxide and *o*-nitro-α-bromopropiophenone.

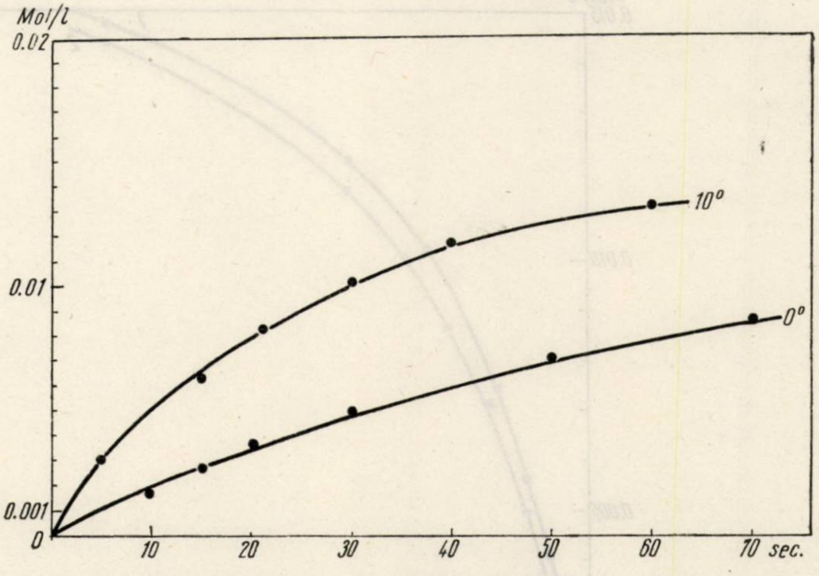


Fig. 3. — The reaction between the sodium methoxide and *m*-nitro-α-bromo-propiophenone.

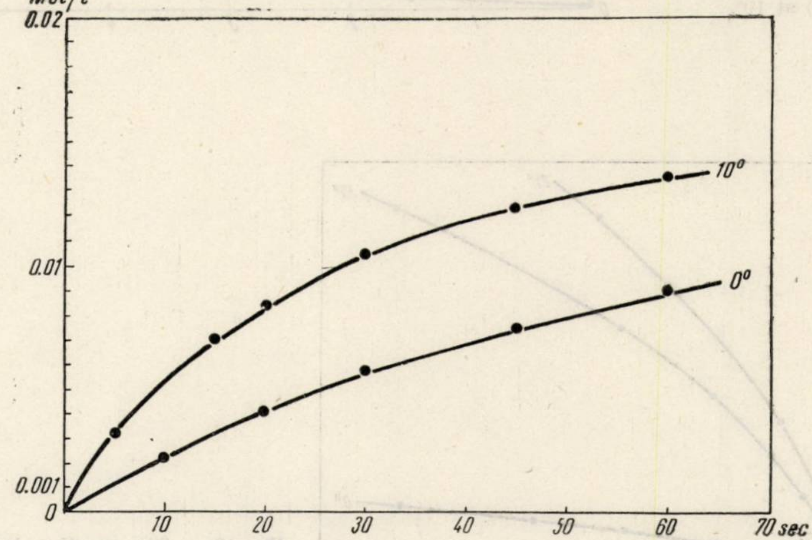


Fig. 4. — The reaction between the sodium methoxide and *p*-nitro-α-bromo-propiophenone.

*Table 2*

**Results of kinetic measurements**

| Compound | Temp °C | k ·10² | Δk ·10² | Δk % | $\Delta H^{\ddagger}$ Kcal/Mole | $\Delta S^{\ddagger}$ Kcal/Mole grad. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| *o*-$NO_2$-α-Br-propiophenone | 20 | 4.15 | ±0.0752 | 1.8 | 17.7 | −3.9 |
| | 25 | 7.27 | 0.152 | 2.0 | | |
| *m*-$NO_2$-α-Br-propiophenone | 0 | 55.50 | 0.313 | 0.6 | 16.5 | +0.8 |
| | 10 | 167.4 | 3.14 | 1.8 | | |
| *p*-$NO_2$-α-Br-propiophenone | 0 | 65.60 | 0.431 | 0.7 | 15.8 | −1.3 |
| | 10 | 190.4 | 1.38 | 0.8 | | |

The square medium error $\Delta k$, was calculated with the formula

$$k = \pm \sqrt{\frac{\Sigma \varepsilon_i^2}{n\,(n-1)}}$$

The values of the activation enthalpy and entropy were determined graphically on the basis of the Polányi-Eyring-Evans equation .[30]

$$k = kT/h \cdot e^{-H^{\ddagger}/RT} . e^{S^{\ddagger}/R}$$

*Acknowledgement.* — The authors wish to thank Mrs. Erika Hamburg for the measurement of infrared spectra and Miss Eufrosina Meleca for the elemental analyses.

[29] J. W. Baker, *J. Chem. Soc.*, **1932**, 1148.

[30] S. Glasstone, K. Laidler and H. Eyring, The Theory of Rate Processes, ed. 1, (in Russian), Gosudarstvennoe izdatelstvo, Moscow, 1948, p. 24.

Revue Roumaine de Chimie, 9, 545–558 (1964)

# THE REACTION BETWEEN SODIUM ALKOXIDES AND α-HALOKETONES (IV)

## THE ACTION OF SODIUM METHOXIDE ON *p*-, *m*- AND *o*-METHYL-α-BROMOPROPIOPHENONE

LADISLAU SZOTYORI, NICOLAE ALMÁSI, LUDOVIC FEY and
MARGARETA DOMOKOS

Laboratory of Organic Chemistry of the "Babeş-Bolyai" University Cluj, Str. Arany János 11

*Received May 22, 1964*

The reaction between sodium methoxide and *p*-, *m*- and *o*-methyl-α-bromopropiophenone is studied in this paper. Contrary to the data of previous papers about the reaction between sodium methoxide and aryl-aliphatic α-bromo-ketones, in this case beside epoxyethers (1-tolyl-1-methoxy-1,2-epoxypropanes) and their isomerization products (1-tolyl-1-methoxy-acetones) methyl-α-methoxy-propiophenones were also formed, "directly" substituted products. The kinetics of the reactions were studied, determining the rate constants, the activation enthalpies and entropies of the formation of epoxyethers. The activation enthalpy of the "direct" substitution was also determined. On the basis of kinetic determinations, the different development of the reaction was explained in function of the nature of the substituent on the aromatic ring.

In two previous papers [1,2] the results obtained were presented in the study of the reaction between sodium methoxide and *o*-, *m*- and *p*-chloro-, and *o*-, *m*- and *p*-nitro-α-bromopropiophenone. It was shown that the reaction of *m*- and *p*-chloro-α-bromopropiophenone with sodium methoxide led to epoxyethers (1-*m*-chloro respectively 1-*p*-chloro-phenyl-1-methoxy-1,2-epoxy-propane), beside α-methoxy-ketones (1-*m*-chloro-respectively 1-*p*-chloro-phenyl-1-methoxy-acetone), the last being isomerization products of the epoxyethers. From *m*- and *p*-nitro-α-bromopropiophenones only epoxyethers were formed.

The reaction of the sodium methoxide with ortho substituted α-bromopropiophenones led in both cases to the isomerization products

---

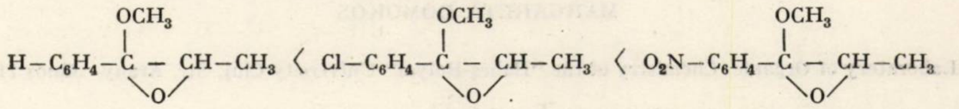
[1] L. SZOTYORI and E. HAMBURG, *J. prakt. Chem.*, **22**, 202 (1963).

[2] N. ALMÁSI, L. SZOTYORI and M. DOMOKOS, *Studii și Cercetări Chim. Acad. R.P.R.*, **13**, 567 (1964); *Rev. Roumaine Chim.*, **9**, 531 (1964).

of the corresponding epoxyethers, namely to the 1-*o*-chloro-, respectively 1-*o*-nitrophenyl-1-methoxy-acetone.

The results obtained in this study of the reaction between sodium methoxide and *p*-methyl, *m*-methyl-and *σ*-methyl-α-bromopropiophenones in methanolic solution are presented in this paper.

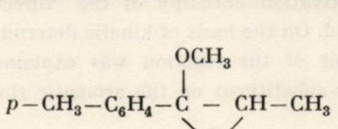
The stability of epoxyethers in connection with isomerization and polymerization reactions is a function of the substituent on the aromatic ring. The stability increases with the electronegativity of the substituent in the following order:



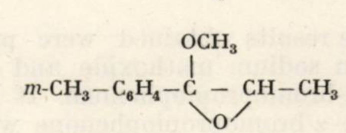
$$\mathrm{H{-}C_6H_4{-}\underbrace{\overset{\overset{OCH_3}{|}}{C} - CH}_{O}{-}CH_3} < \mathrm{Cl{-}C_6H_4{-}\underbrace{\overset{\overset{OCH_3}{|}}{C} - CH}_{O}{-}CH_3} < \mathrm{O_2N{-}C_6H_4{-}\underbrace{\overset{\overset{OCH_3}{|}}{C} - CH}_{O}{-}CH_3}$$

It was expected, that the introduction of an electron repulsing substituent as the methyl group will decrease the stability of the epoxyetheric ring (in comparison with the stability of the unsubstituted substance).

In fact, the isolation of the reaction products between sodium methoxide and *p*-methyl, respectively *m*-methyl-α-bromopropiophenone was difficult. The 1-*p*-tolyl-1-methoxy-1,2-epoxypropane (I) as well as the 1-*m*-tolyl-1-methoxy-1,2-epoxy-propane (II) could be isolated only when the distillation was effected at very low pressure by using a preheated oil-bath. These compounds were so unstable, that their refraction indexes varied continuously during the determination. The variations of the refraction indexes were as follows:

I 

$$\mathrm{\mathit{p}{-}CH_3{-}C_6H_4{-}\underbrace{\overset{\overset{OCH_3}{|}}{C} - CH}_{O}{-}CH_3} \qquad n_D^{15}: 1.5160 \longrightarrow 1.5315$$

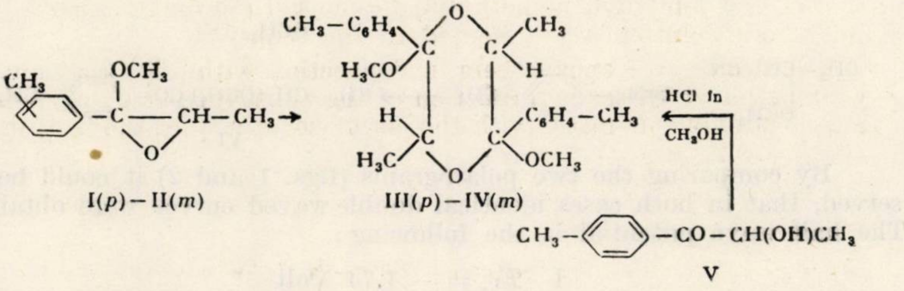
II 

$$\mathrm{\mathit{m}{-}CH_3{-}C_6H_4{-}\underbrace{\overset{\overset{OCH_3}{|}}{C} - CH}_{O}{-}CH_3} \qquad n_D^{20}: 1.5050 \longrightarrow 1.5260$$

The epoxyetheric structure of compounds I and II proved the transformation of these compounds in a viscous mass, from which in no time the corresponding crystalline dimers namely the 2,5-dimethyl-3,6-dimethoxy-3,6-di (*p*-respectively *m*-tolyl)- dioxane (III and IV) were separated. The dimer III of the epoxyether I, was obtained by Temnikowa and Petrowa[3] by the action of the methanolic solution of hydrochloric acid over *p*-methyl-α-hydroxy-propiophenone (V). The mixture of the two dimers, the one which was prepared by us and the other synthesized from compound V, showed no depression of the melting point.

---

[3] T. I. TEMNIKOVA and L. A. PETROVA, *Zhur. obshchei khim.*, **21**, 677 (1951).



Beside the epoxyethers I and II in both cases a fraction with higher boiling point was isolated, which was identified as a mixture of two isomeric ketoethers (VI + VIII) and (VII + IX) with the following structures :

| | | | |
|---|---|---|---|
| $Ar-CO-CH\ (OCH_3)-CH_3$ | | $Ar-CH(OCH_3)-CO-CH_3$ | |
| $Ar = p-CH_3-C_6H_4$ | VI | $Ar = p-CH_3-C_6H_4$ | VIII |
| $m-CH_3-C_6H_4$ | VII | $m-CH_3-C_6H_4$ | IX |

compounds VIII and IX being the isomerization products of the epoxyethers I and II while compounds VI and VII represent the "normal" substitution products of the initial α-bromo-ketones.

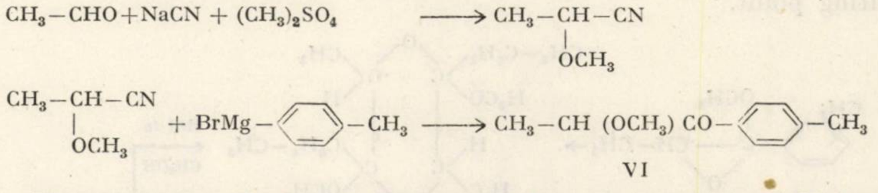
The formation of compounds VI and VII was significant because up to now the formation of "directly" substituted products in the reaction of sodium alkoxides and aryl-aliphatic α-haloketones was not observed.

The separation of the isomers VI and VIII respectively VII and IX was not possible because of their near boiling points. (See the boiling points of the analogous isomers, as *p*-chloro-α-methoxy-propiophenone and 1-*p*-chloro-phenyl-1-methoxy-acetone, 1 propiophenone and phenylacetone, *p*-methyl-α-hydroxy-propiophenone and 1-*p*-tolyl-1-hydroxy-acetone[3]). Its presence in the mixture was spectroscopically revealed, while the isomers VI were also identified polarographically. In both cases the spectra showed concomitantly a maximum at 1680 $cm^{-1}$ and at 1720 $cm^{-1}$. The first maximum characterizes the ketone group in conjugation with an aromatic ring, the second characterizes the aliphatic ketone group.[4] Since the presence of both ketone groups was not possible in the same molecule, it results, that the substance was a mixture of an aliphatic ketone (formed by the isomerization of the epoxyether) and an aromatic one (the direct substitution product).

For the polarographical identification of *p*-methyl-α-metoxy-propiophenone (VI) (whose formation was unexpected) the standardization curve of the pure substance was necessary. On this purpose the compounds VI were thus prepared:

---

[4] A. D. Cross, "Introduction to Practical Infrared Spectroscopy", 1st ed., Butterworth, London 1960.



$$CH_3-CHO+NaCN+(CH_3)_2SO_4 \longrightarrow \underset{\displaystyle OCH_3}{CH_3-\underset{|}{C}H-CN}$$

VI

By comparing the two polarograms (figs. 1 and 2) it could be observed, that in both cases identical double waved curves were obtained. The half wave potential is the following:

$$\text{I} \quad E_{1/_2} = -1.74 \text{ Volt}$$

$$\text{II} \quad E_{1/_2} = -1.92 \text{ Volt}$$

plotted against normal calomel electrode.

The identity of the values of half waves potentials as well as the perfect resemblance of the two curves, proved that the mixture contains *p*-methyl-α-methoxy-propiophenone (VI). The height of the polarographic wave of the mixture was comparable to that of the standard compound (VI) only when the mixture concentration was approximately 30 times higher. This fact proved that substance (VI) was present in the mixture only in a little concentration. From the above facts it results that the main product (VIII) was polarographically inactive in the potential range studied.

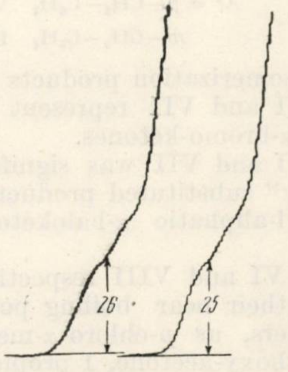


Fig. 1. — Polarogram of pure *p*-methyl-α-methoxy-propiophenone (VI). Solution $1.5\cdot10^{-3}$ Mole/l, base-solution 5 ml of methanol +1 ml of NaOH 0.1 N + 0.01 per cent of gelatine.

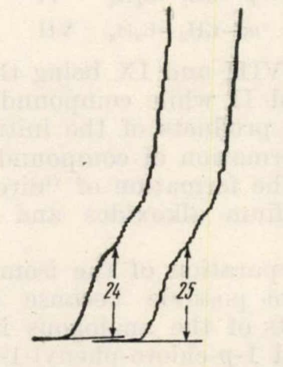
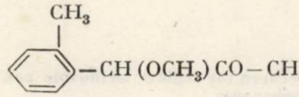


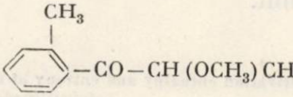
Fig. 2. — Polarogram of the mixture of compounds VI and VIII. Solution $4\cdot10^{-}$ Mole/l, base-solution 5 ml of methanol + 1 ml of NaOH 0.1 N + 0.01 % gelatine.

The polarographic method made possible the quantitative determination of the direct substituted product, namely the *p*-methyl-α-methoxy-propiophenone (VI). Thus it was proved that this product was formed in a proportion of 3.5% at 25°.

It was not possible to isolate the epoxyether formed in the reaction between the sodium methoxide and *o*-methyl-α-bromopropiophenone. Only the mixture of the two α-methoxy-ketones (1-*o*-tolyl-1-methoxy-acetone (X) and *o*-methyl-α-methoxy-propiophenone (XI)) was separated.



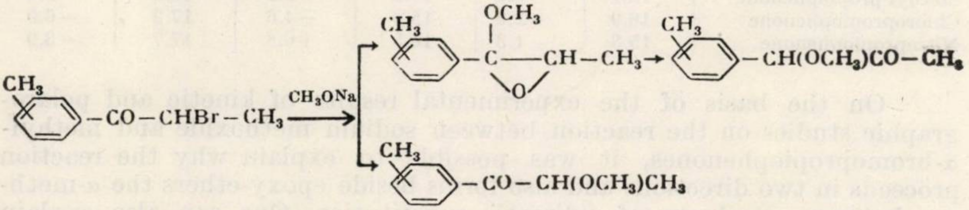
X



XI

The presence of both compounds was evidenced also spectroscopically, in IR, the mixture showing a maximum at 1720 $cm^{-1}$ which characterizes the aliphatic carbonyl group, and at 1680 $cm^{-1}$ characterizing the aromatic carbonyl group.[4]

Consequently, the reaction between methyl-α-bromopropiophenones and sodium methoxide may by represented as follows:



The reaction takes place in two directions. Beside the reaction which forms the epoxyether, product of direct substitution of halogens by the methoxy group was also formed. Thus in the reaction with sodium methoxide, the methyl-α-bromopropiophenones have a different behaviour than the α-bromopropiophenones with electronegative substituents as Cl and $NO_2$, studied in our previous works[1, 2] and the α-halo-alchil-aryl-ketones in general, studied by other authors.

The results of kinetic measurements agree with the findings and statements made on the reaction mechanism in our previous works[5, 2] and the works of other authors.[6–9]

A second order kinetics for the reaction was established. The reaction rate, the activation enthalpy and entropy are functions of the position of the substituent on the benzene ring. The comparison of the

---

[5] N. ALMÁSI, L. SZOTYORI and M. DOMOKOS, *J. prakt. Chem.*, **23**, 1 (1964).

[6] A. M. WARD, *J. Chem. Soc.*, **1929**, 1541; *Chem. Zentr.*, **1929**, II 2559.

[7] C. L. STEVENS, W. MALIK and R. PRATT, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 4758 (1950).

[8] "Problemy mekhanizma organicheskih reactsii", 1st ed., Izd. Akad. Nauk Ukrainsk. SSR, Kiev, 1954, p. 280.

[9] V. I. VEKSLER, *Zhur. obschei Khim.*, **20**, 1289 (1950).

Revue Roumaine de Chimie, 9, 545—558 (1964)

$\Delta H^{\ddagger}$ values, founded for the reactions between *p*-, *m*- and *o*-methyl-$\alpha$-bromopropiophenones and sodium methoxide, the comparison of these values with the activation enthalpy of the formation of *p*-, *m*- and *o*-chloro-, respectively *p*-, *m*- and *o*-nitro-epoxyethers, (table 1) and finally the existence of kinetic steric hydrance at the *o*-substituted substances proved by the high negative value of the activation enthalpy show, that in these reactions the transformation of $\alpha$-bromo-ketones takes place by the attack of the nucleophylic group $CH_3O^-$ on the carbonylic carbon atom.

*Table 1*

**The activation enthalpy and entropy of the reactions between the sodium methoxide and the substituted-$\alpha$-bromopropiophenones**

| $\alpha$-haloketones | The position of the substituents | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | *p* | | *m* | | *o* | |
| | $\Delta H^{\ddagger}$ Kcal/Mole | $\Delta S^{\ddagger}$ Kcal/Mole grad | $\Delta H^{\ddagger}$ Kcal/Mole | $\Delta S^{\ddagger}$ Kcal/Mole grad | $\Delta H^{\ddagger}$ Kcal/Mole | $\Delta S^{\ddagger}$ Kcal/Mole grad |
| Methyl-propiophenone | 1.91 | −0.9 | 18.5 | −2.2 | 18.9 | −5.4 |
| Chloropropiophenone | 16.9 | −2.9 | 15.9 | −4.6 | 17.2 | −6.9 |
| Nitropropiophenone | 15.8 | −1.3 | 16.5 | +0.8 | 17.7 | −3.9 |

On the basis of the experimental results of kinetic and polarographic studies on the reaction between sodium methoxide and methyl-$\alpha$-bromopropiophenones, it was possible to explain why the reaction proceeds in two directions and also forms beside epoxy-ethers the $\alpha$-methoxy-ketones, products of "direct" substitution. One can also explain why the reaction of sodium methoxide and chloro- and nitro-substituted $\alpha$-bromoketones is developing only in one direction.

In the reaction between sodium methoxide and methyl-substituted $\alpha$-bromopropiophenones proceeding in two parallel directions (with rate constants $k_1$ and $k_2$), the experimentally obtained rate constants ($k$) from table 3 represent the sum of the two constants:

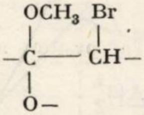
$$k = k_1 + k_2.$$

The experimentally found $\Delta H^{\ddagger}$ and $\Delta S^{\ddagger}$ values for the total reaction are also combined values, including these parameters for the two parallel reactions. Due to the fact that by the reaction of *p*-methyl-$\alpha$-bromopropiophenone with sodium methoxide the "direct" substitution product forms only in a small amount (3.5%), the corresponding $\Delta H^{\ddagger}$ value from table 3 may be assigned, with a good approximation, to the reaction leading to epoxy-ether I. Knowing the activation enthalpy of the formation of *p*-methyl-substituted epoxy-ether (I) and the ratio $k_1/k_2$, equal to the proportion of amounts of the two compounds formed it is possible to calculate the activation enthalpy of the secondary reaction (assuming, that the $\Delta S^{\ddagger}$ values for both reactions are almost identical).

The equation of the rate constants of the two reactions are:

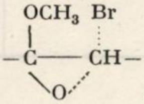
$$k_1 = kT/h\cdot e^{-\Delta H_1^{\ddagger}/RT}\, e^{\Delta S_1^{\ddagger}/R} \text{ and } k_2 = kT/h\cdot e^{-\Delta H_2^{\ddagger}/RT}\cdot e^{\Delta S_2^{\ddagger}/R}.$$

All the data from the literature [8-13] affirm, that in the first stage of the "direct" substitution of the halogen in α-haloketones the same intermediate was formed as well as in the reaction which led to the formation of epoxyethers:



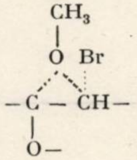
XII

This intermediate changed in an epoxyether or in an α-methoxy-ketone (direct substitution product) passing through a cyclic activated complex.



XIII

or



XIV

Thus the two activation enthalpies $\Delta S_1^{\ddagger}$ and $\Delta S_2^{\ddagger}$ may be considered as equal. Hence:

$$k_1/k_2 = e^{(\Delta H_2^{\ddagger} - \Delta H_1^{\ddagger})/RT} = e^{\Delta(\Delta H^{\ddagger})/RT}.$$

At 25° the minor (secondary) product formed in proportion of 3.5% beside 96.5% epoxyether, is obtained, thus

$$k_1/k_2 = 96.5/3.5 = 27.57$$

$$\Delta(\Delta H^{\ddagger}) = \ln k_1/k_2 \cdot RT = 1.9 \text{ kcal/mol}$$

and the activation enthalpy of the "direct" substitution reaction had the value of 21 kcal/mol.

Energetically, the course of the reaction may be represented as follows in figure 3, where $E_1$, $E_2$ and $E_3$ = the energy content of the initial, respectively of the final compound.

---

[10] J. W. BAKER, *J. Chem. Soc.*, **1933**, 1128.

[11] M. J. S.DEWAR, "The Electronic Theory of Organic Chemistry", 1st ed., Clarendon Press, Oxford 1949, p. 73.

[12] V. V. EVLAMPIEV, *Chem. Ber.*, **62**, 2386 (1929).

[13] E. S. GOULD, "Mechanism and Structure in Organic Chemistry", 1st ed., Holt, Rinehart and Winston, New York 1959, p. 643.

$\Delta H_1^{\ddagger}$ = the formation heat to the activated complex common for both reactions, equal to the activation heat of the formation of epoxyethers.

$\Delta H_2^{\ddagger}$ = activation enthalpy of the "direct" substitution reaction.

The intermediate XII formed in the first stage of the reaction situated at level I, may be transformed either into an epoxyether with an energy content $E_2$, or in an α-methoxy-ketone (direct substitution product) with the energy content $E_3$.

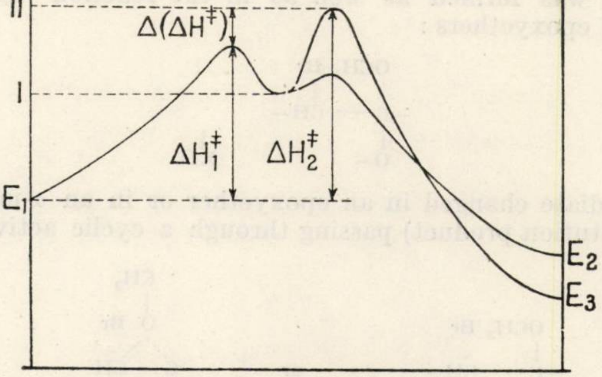


Fig. 3

If $\Delta(\Delta H^{\ddagger})$ has a relatively small value (approx. 2Kcal/Mole) a fraction of molecules may pass into an enriched state of energy, forming the activated complex XIV corresponding to level II. The "direct" substitution product is formed from this activated complex.

If $\Delta(\Delta H^{\ddagger}) >$ approx. 2 Kcal/Mole the passing from level I to level II does not practically occur, the single product of the reaction was the epoxyether, formed through XIII.

The value of $\Delta H_1^{\ddagger}$ is determined by the nature and position of the substituents and varies from one case to the other.

The value of $\Delta H_2^{\ddagger}$ was determined by the polarity of the halogen linked carbon atom. This atom being far from the aromatic ring, the value of $\Delta H^{\ddagger}$ is in a high degree independent of the nature of the substituent. In this way the value of approx. 21 Kcal/Mole found for the activation enthalpy of the reaction between sodium methoxide and *p*-methyl-α-bromopropiophenone ($\Delta H^{\ddagger}$) may be considered with small deviations also valid for the chloro- and nitro-substituted α-bromopropiophenones.

In conclusion the reaction between sodium methoxide and chloro- or nitro-substituted α-bromopropiophenones with $\Delta H_1^{\ddagger} \sim 16-17$ Kcal/Mole [5, 2] and $\Delta\,(\Delta H^{\ddagger} \sim 4-5$ Kcal/Mole proceeds only in the direction of formation of epoxyethers, but at the reaction of the sodium methoxide and methyl-α-bromopropiophenones, where $\Delta H^{\ddagger} \sim 19$ Kcal/Mole, and $\Delta\,(\Delta H^{\ddagger}) \sim 2$ Kcal/Mole beside the formation of the epoxyethers also the "direct" substitution of the halogen takes place yielding α-methoxy-ketones.

The value of about 21 Kcal/Mole for the enthalpy of activation for the reaction of "direct" substitution fully agrees with the existing data [14] for the substitution of halogens (bromo atom) with methoxy group from the alkyl-halides ($\Delta H^{\ddagger} = 20-22$ Kcal/Mole). This concordance justifies the procedure followed for the evaluation of $\Delta\,(\Delta H^{\ddagger})$, that is the hypothesis relating to the identity of the values of the activation entropy for the two parallel reactions.

## EXPERIMENTAL

p-, m- and o-*Methyl-propiophenone*

Following the procedure described by Birch, Dean and Fidler [15] from 1,2 mole of ethylmagnesium bromide and 1 mole of tolunytril in ether solution, the corresponding methylpropiophenone was obtained. The yield of the *p*-methyl-propiophenone was 97 per cent b.p.$_{10}$ 111°; lit. b.p.$_{30}$ 135°, that of the *m*-methyl-propiophenone 82 per cent b.p.$_{12}$ 114°; lit. b.p.$_{32}$ 134°, and that of the *o*-methyl-propiophenone 65 per cent b.p.$_{3}$ 78—9°; lit. b.p.$_{38}$ 127.5°.

p-, m- *and* o-*Methyl-α-bromopropiophenone*

The procedure used was an adaptation of the method of Ianovskaia and Terentiev, [16] using dibromdioxane [17] as brominating agent.

To a solution of methyl-propiophenone in dioxane, small quantities of dibromodioxane were added. The discoloured solution was poured into cold water and the *m*- and *o*-methyl-α-bromo-propiophenone was extracted with ether. The ethereal solution was dried over sodium sulphate and after the solvents were removed in vacuum, the residue distilled under reduced pressure.

The *p*-methyl-α-bromopropiophenone separated as a solid, when the dioxane solution was poured into water. The crude bromoketone was purified by recrystallization.

p-*Methyl-α-bromopropiophenone*

From 17.5 g of *p*-methyl-propiophenone and 32.4 g of dibromodioxane in 75 ml of dioxane 25 g (93.2%) of brominated product resulted, after recrystallization from ether, m.p. 80.5°; lit. [3] 76—7°.

$C_{10}H_{11}OBr$ (227.1) : *Calcd.* : Br, 35.19. *Found* : Br, 35.36%.

---

[14] E. A. Moelwyn-Hughes, "The Kinetics of Reactions in Solution", 2nd ed., Clarendon Press, Oxford, 1947, p. 121.

[15] S. F. Birch, R. A. Dean, F. A. Fidler and R. A. Lowry, *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 1362 (1949).

[16] L. A. Ianovskaia and A. P. Terentev, *Zhur. obshchei Khim.*, **22**, 1598 (1952).

[17] L. A. Ianovskaia, A. P. Terentev and L. I. Belenkii, *Zhur. obshchei Khim.*, **22**, 1594 (1952).

m-*Methyl-α-bromopropiophenone*

From 41.5 g of *m*-methylpropiophenone and 77 g of dibromodioxane in 60 ml of dioxane 50 g (78.6%) of bromoketone was isolated, b.p.$_{12}$ 146–7°, $n_{D}^{20}$ 1.5670, $d_{4}^{20}$ 1.3682.

$C_{10}H_{11}OBr$ (227.1) : *Calcd.* : Br, 35.19. *Found* : Br, 35.37%.

o-*Methyl-α-bromopropiophenone*

From 27.5 g of *o*-methyl-propiophenone and 50.8 g of dibromodioxane in 100 ml of dioxane 19 g (45.1%) of pure product were obtained, b.p.$_{12}$ 136–7°, $n_{D}^{20}$ 1.5680, $d_{4}^{20}$ 1.4411.

$C_{10}H_{11}OBr$ (227.1) : *Calcd.* : Br, 35.19. *Found* : Br, 35.06%.

*Reaction of* p-, m- *and* o-*methyl-α-bromopropiophenone with alcoholic sodium methoxide*

A methanolic solution of methyl-α-bromopropiophenone was mixed at 35° with a methanolic solution of sodium methoxide, which contained an equimolecular weight of the methoxide. At the end of the reaction, the mixture was poured into ice-water, extracted with ether and after addition of benzene to the ethereal solution, the solution was dried over sodium sulphate. The solvents were removed in vacuum at room temperature and the residue was distilled under reduced pressure, a preheated oil-bath was used.

From 9.1 g (0.04 mole) of *p*-methyl-α-bromopropiophenone dissolved in 80 ml of methanol and from 22.7 ml of a 1.76 N sodium methoxide solution after two minutes two fractions were isolated, A and B.

Fraction A : 1 g (14%), b.p.$_{4}$ 83–4°. Its refractive index was converted during the determination from $n_{D}^{15}$ 1.5160 to 1.5315. From this fraction A a microcrystalline solid separated, which melted at 230° after recrystallisation from an alcoholbenzene mixture ; lit. [3] m.p. 230°

$C_{22}H_{28}O_4$ (356.5) M. W. = 340 : *Calcd.* : C, 74.13 ; H, 7.92 ; $OCH_3$, 17.41. *Found* : C, 74.15 ; H, 7.70 ; $OCH_3$, 17.22%.

The melting point was not depressed when mixed with 2.5-dimethyl-3,6-dimethoxy-3,6-di-*p*-tolyl-dioxane (III), obtained by the method of Temnikova [3] from *p*-tolyl-α-hydroxy-propiophenone (V). So the fraction A proved to be 1-*p*-tolyl-1-methoxy-1,2-epoxypropane (I).

Fraction B : 2 g (28%), b.p.$_{3}$ 104–5°, $n_{D}^{21}$ 1.5192, $d_{4}^{21}$ 1.0483, $\lambda_{max}$ in I.R. at 1680 $cm^{-1}$ and 1720 $cm^{-1}$.

The values of the physical contents of this liquid were approaching those of the *p*-methyl-α-methoxy-propiophenone (VI), whose presence in the fraction B was proved by polarography. The presence of an aliphatic ketone was also identified in the fraction B by means of the I.R. spectrum. Hence it can be concluded that the fraction B is a mixture of two isomers, of the *p*-methyl-α-methoxy-propiophenone (VI) and 1-*p*-tolyl-1-methoxy-acetone (VIII). The elementary analysis fully agrees with our result.

$C_{11}H_{14}O_2$ (178.2) : *Calcd.* : C, 74.13 ; H, 7.92. *Found* : C, 74.32 ; H, 8.06 %.

After fractionating a residue of 2 g (28%) of indistillable polymer remained in the flask.

From 9.1 g (0.04 mole) of *m*-methyl-α-bromopropiophenone in 54 ml of absolute methanol and 46 ml of a 0.87 N sodium methoxide (0.04 mole) after a reaction time of two minutes two fractions were isolated, A and B.

Fraction A : 1 g (14%) 1-*m*-tolyl-1-methoxy-1,2-epoxypropane (II), b.p.$_{3}$ 84–5°, $n_{D}^{19}$ 1.5050 → 1.5260. (The refractive index varied during its determination). From this fraction after a short time the dimer IV separated from the epoxyether II as a solid, m.p. 215°.

$C_{22}H_{28}O_4$ (356.5) M.W. = 340.5 : *Calcd.* : C, 74.13 ; H, 7.92 ; $OCH_3$, 17.41. *Found* : C, 73.91 ; H, 8.11 ; $OCH_3$, 17.37%.

Fraction B : 4.1 g (57.5%). It is a mixture of the *m*-methyl-α-methoxy-propiophenone (VII) and 1-*m*-tolyl-1-methoxy-acetone (IX). B. p.$_{2}$ 93–5°, b.p.$_{0\cdot5}$ 85,5°, $n_{D}^{19}$ 1.5180, $d_{4}^{19}$ 1.0700, $\lambda_{max}$ in I.R. at 1680 $cm^{-1}$ and 1720 $cm^{-1}$.

$C_{11}H_{14}O_2$ (178.2) : *Calcd* : C, 74.13 ; H, 7.92. *Found* : C, 74.21 ; H, 8.09%.

In the distillation flask a residue weighing 1.5 g (21%) remained.

From 9.1 g (0.04 mole) of *o*-methyl-α-bromopropiophenone in 80 ml of absolute methanol and 17.7 ml of a 2.25 N sodium methoxide solution (0.04 mole) after ten minutes 4 g (56.1%) of a mixture of *o*-methyl-α-methoxy-propiophenone (XI) and 1-*o*-tolyl-1-methoxy-acetone (X) were obtained, b. p.$_3$ 98°, b.p.$_2$ 93°, $n_4^{18}$ 1.5366, $d_4^{18}$ 1.1609, $\lambda_{max}$ in I.R. at 1680 cm$^{-1}$ and 1720 cm$^{-1}$

$C_{11}H_{14}O_2$ (178.2) : *Calcd.* : C, 74.13 ; H, 7.92. *Found* : C, 73.95 ; H, 7.84%.

### *2,5-Dimethyl-3,6-dimethoxy-3,6-di-*p*-tolyl-dioxane* (*III*)

Following the directions of Temnikova and Petrova, [3] 1 mole of *p*-methyl-α-bromopropiophenone in methanolic solution was heated with 2 mole of potassium formiate in a sealed tube at 100—110° in order to yield *p*-tolyl-α-hydroxy-propiophenone (V). This in methanolic solution, in the presence of gaseous hydrochloric acid lead to the dimer III, melted at 230°; lit. m.p. 230°.

### *α-Methoxy-propionytril*

In a three necked round bottom flask, provided with a stirrer, dropping-funnel and a thermometer, which immersed in the reaction mixture were placed in 98 g of sodium cyanide and 150 ml of water, and to this a solution of 88 g of acetaldehyde in 50 ml of water was added, while the mixture was stirred vigorously and its temperature was maintained between 20—25° by cooling. After the sodium cyanide dissolved, the flask was immersed into an ice-salt-bath and the acetaldehyde addition was continued. When the temperature dropped to 13°, 20—30 ml of dimethyl sulphate was added to the reaction mixture.

After the beginning of the reaction, the remaining of the dimethyl sulphate (all being 270 g) was added to the mixture, so that its temperature was kept between 12—15°. After the addition was completed, the reaction mixture was stirred for further 40 minutes, while its temperature dropped to 5°. The upper layer was separated, dried over sodium sulphate and distilled through a short column under reduced pressure. The first fraction distilled till 70° by 15 Hg mm was redistilled at atmospheric pressure in order to give 24 g (14.1% calcd. for acetaldehyde), b.p. 110—5°; lit. [7] b.p. 110—3°.

### p-*Methxyl-α-methoxy-propiophenone* (*VI*)

The procedure employed was an adaptation of the method of Henze, Benz and Sutherland [18] used for the preparation of the methoxy-ketones.

In a three necked flask, provided with a stirrer, refrigerator and dropping funnel an ethereal solution of *p*-tolyl-magnesium bromide was prepared from 13.68 g of *p*-bromotoluene [19] and 2.1 g of magnesium. To the Grignard solution 6.8 g of α-methoxy-propionytril were added in 15 ml of absolute ether in two hours. The reaction mixture was stirred for further six hours at 38°, then poured on ice. It was acidified with hydrochloric acid and placed into a distilling flask. The mixture was heated on a water-bath for 90 minutes while the ether evaporated. The red-brownish oil product was extracted with ether, dried over calcium chloride, the solvent removed and then the residue was distilled under reduced pressure, using a short column. The yield of the methoxy-ketone VI was 7 g (49.3%), b.p.$_3$ 100—1°, $n_D^{21}$ 1.5236, $d_4^{21}$ 1.0450.

$C_{11}H_{14}O_2$ (178.2) : *Calcd.* : C, 74.13 ; H, 7.92. *Found* : C, 73.90 ; H, 8.18%.

---

[18] H. R. HENZE, G. W. BENZ and G. L. SUTHERLAND, *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 2122 (1949).

[19] C. WEYGAND, "Organisch-chemische Experimentierkunst", Johann Ambrosius Barth Verlag, Leipzig, 1948, p. 248.

## KINETIC DETERMINATIONS

The kinetic measurements were effected according to the method described in detail in a previous paper.[5]

The following figures represent the rate-curves at various temperatures of the reaction between sodium methoxide and *o*-methyl-α-bromopropiophenone (fig. 4), *m*-methyl-α-bromopropiophenone (fig. 5) and *p*-methyl-α-bromopropiophenone (fig. 6).

*Table 2*

**The kinetic data for the reaction of the sodium methoxide and *o*-, *m*- respectively *p*-methyl-α-bromopropiophenones**

The conditions of the measurements

| Compound | Ketone Mole/1 | $CH_3ONa$ Mole/1 | Total volume in ml | Temperature °C |
|---|---|---|---|---|
| *o*-$CH_3$-α-Br-propiophenone | 0.04 | 0.04 | 25 | 15, 20, 26 |
| *m*-$CH_3$-α-Br-propiophenone | 0.04 | 0.04 | 25 | 15, 20, 25 |
| *p*-$CH_3$-α-Br-propiophenone | 0.04 | 0.04 | 25 | 20, 25, 30 |

The values from table 3 were calculated using the equations and methods given in the previous paper.[2]

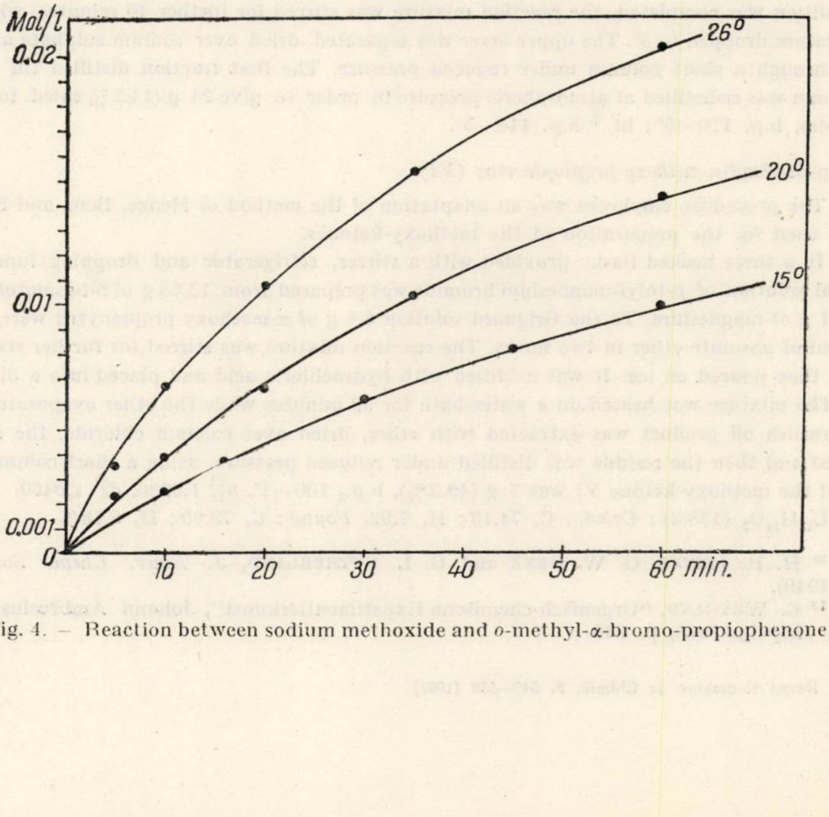


Fig. 4. — Reaction between sodium methoxide and *o*-methyl-α-bromo-propiophenone.

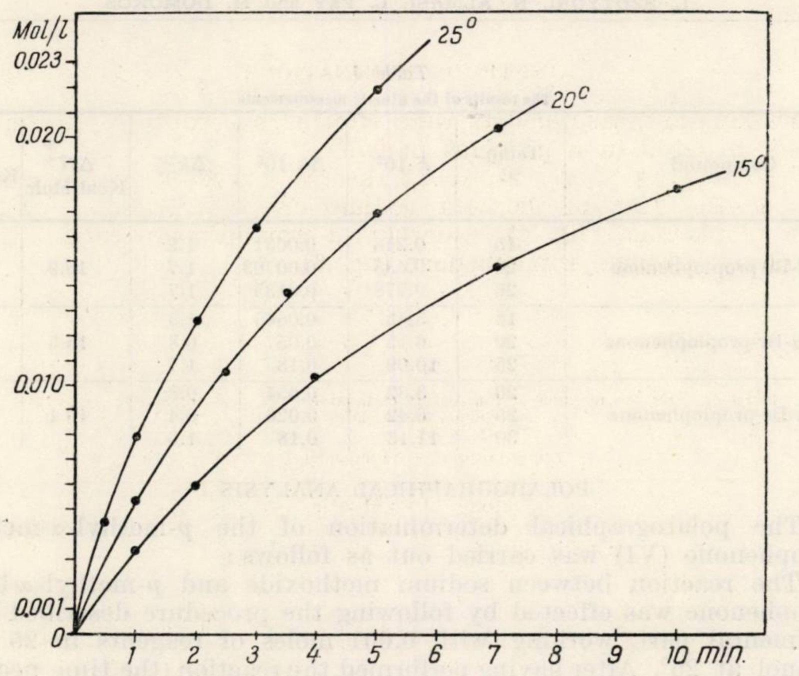


Fig. 5. — The reaction between sodium methoxide and *m*-methyl-α-bromopropiophenone.

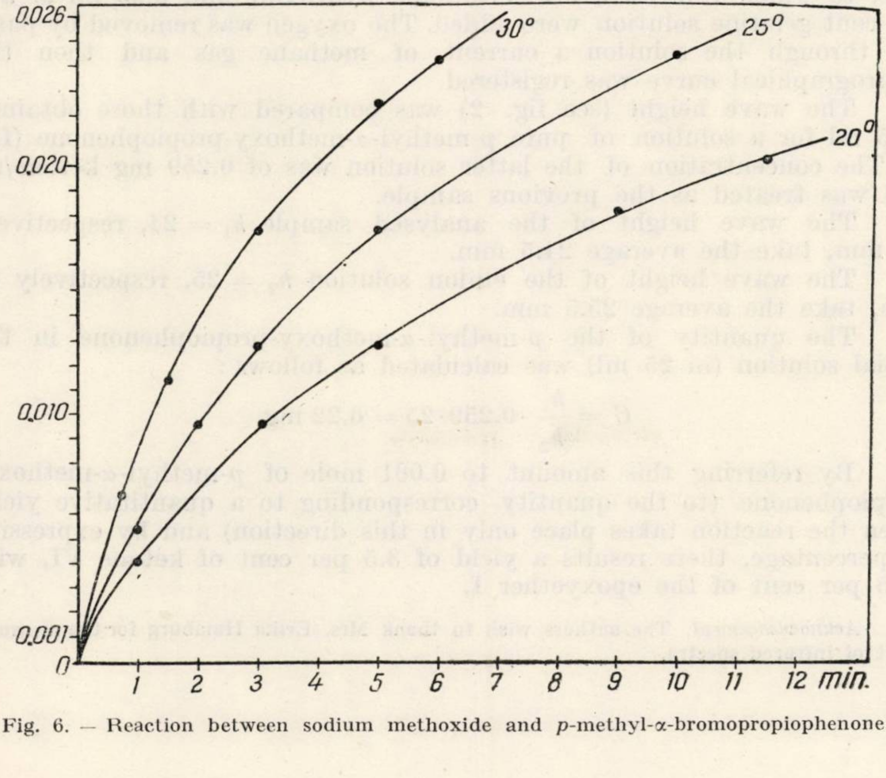


Fig. 6. — Reaction between sodium methoxide and *p*-methyl-α-bromopropiophenone.

*Table 3*

**The results of the kinetic measurements**

| Compound | Temp. °C | $k \cdot 10^2$ | $\Delta k \cdot 10^2$ | $\Delta k$% | $\Delta H^{\ddagger}$ Kcal/Mole | $\Delta S^{\ddagger}$ Kcal/Mole ·grad. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $o$-$CH_3$-α-Br-propiophenone | 15 | 0.248 | 0.0031 | 1.2 | 18.9 | −5.4 |
| | 20 | 0.435 | 0.00763 | 1.7 | | |
| | 26 | 0.778 | 0.0135 | 1.7 | | |
| $m$-$CH_3$-α-Br-propiophenone | 15 | 3.43 | 0.0665 | 1.9 | 18.5 | −2.2 |
| | 20 | 6.15 | 0.05 | 0.8 | | |
| | 25 | 10.09 | 0.18 | 1.7 | | |
| $p$-$CH_3$-α-Br-propiophenone | 20 | 3.82 | 0.034 | 0.8 | 19.1 | −0.9 |
| | 25 | 6.42 | 0.026 | 0.4 | | |
| | 30 | 11.13 | 0.18 | 1.6 | | |

## POLAROGRAPHICAL ANALYSIS

The polarographical determination of the *p*-methyl-α-methoxy-propiophenone (VI) was carried out as follows:

The reaction between sodium methoxide and *p*-methyl-α-bromo-propiophenone was effected by following the procedure described in the experimental part, working with 0.001 moles of reagents in 25 ml of methanol at 25°. After having performed the reaction (the time necessary for a complete proceeding of the reaction being known from the kinetic determinations) a sample of 5 ml was taken out from the reaction mixture, to which 1 ml of a 0.1 N sodium hydroxide and 0.05 ml of a 1 per cent gelatine solution were added. The oxygen was removed by passing through the solution a current of methane gas and then the polarographical curve was registered.

The wave height (see fig. 2) was compared with those obtained at 5 ml for a solution of pure *p*-methyl-α-methoxy-propiophenone (fig. 1). The concentration of the latter solution was of 0.259 mg ketone/ml and was treated as the previous sample.

The wave height of the analysed sample $h_1 = 24$, respectively 25 mm, take the average 24.5 mm.

The wave height of the etalon solution $h_2 = 25$, respectively 26 mm, take the average 25.5 mm.

The quantity of the *p*-methyl-α-methoxy-propiophenone in the initial solution (in 25 ml) was calculated as follows:

$$C = \frac{h_1}{h_2} \cdot 0.259 \cdot 25 = 6.22 \text{ mg.}$$

By referring this amount to 0.001 mole of *p*-methyl-α-methoxy-propiophenone (to the quantity corresponding to a quantitative yield, when the reaction takes place only in this direction) and by expressing in percentage, there results a yield of 3.5 per cent of ketone VI, with 96.5 per cent of the epoxyether I.

*Acknowledgement.* The authors wish to thank Mrs. Erika Hamburg for the measurement of infrared spectra.

Revue Roumaine de Chimie, 9, 559–563 (1964)

# UNE NOUVELLE MÉTHODE SPECTROPHOTOMÉTRIQUE POUR LA DÉTERMINATION DU Tl(III)

SIMON FIŞEL, AGLAIA CRĂCIUN-CIOBANU, ION POPESCU et MARGARETA PONI

Académie de la R.P.R., Filiale de Jassy, Institut de Chimie « Petru Poni »

*Reçu le 12 mai 1964*

**Les auteurs ont élaboré une nouvelle méthode pour la détermination du Tl(III) par l'extraction au benzène du complexe [(pyronine)$^+$ $(TlCl_4)^-$]d'une solution de HCl 3,25–3,50 N. L'intensité de la couleur de la phase organique a été déterminée spectrophotométriquement à 525 mμ. La concentration minimale jusqu'à laquelle on peut obtenir des résultats satisfaisants est de 0,05 μgTl/ml.**

Les sels de xanthylium ont été peu employés pour la détermination quantitative du thallium. Onishi,[1] basé sur la réaction qualitative indiquée par Feigl et ses collaborateurs,[2] élabore une méthode quantitative dans laquelle la rhodamine B (le violet basique CI 10) est utilisée comme réactif pour l'extraction du Tl(III) au benzène d'une solution de HCl. Stoliarov [3] emploie le même réactif pour l'extraction du Tl(III) à partir de HBr. De même, ont été faites des observations sur la réaction avec d'autres rhodamines (G, 3B, 6G). [4]

Les résultats de nos recherches antérieures [5] sur la constitution et la stabilité du complexe formé par la pyronine (sel de xanthylium) et le thallium nous ont conduit à l'élaboration d'une nouvelle méthode spectrophotométrique pour la détermination du Tl(III). A cet effet, le thallium sous forme d'association ionique [(pyronine)$^+$ $(TlCl_4)^-$] est extrait au benzène des solutions 3,25–3,50 N HCl, après quoi l'intensité de la couleur de la couche benzénique est déterminée spectrophotométriquement.

---

[1] H. ONISHI, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **29**, 945 (1956); **30**, 567, 827 (1957).

[2] F. FEIGL, V. GENTIL et P. GOLDSTEIN, *Analyt. Chim. Acta*, **9**, 393 (1953).

[3] K. P. STOLIAROV, *Vestnik. Leningrad Univ.*, **10**, 149 (1959).

[4] I. M. KORENMAN, « Analiticheskaia khimia tallia », Izdat. Akad. Nauk S.S.S.R., Moscou, 1960, p. 44–45.

[5] I. POPESCU, S. FIŞEL, A. CRĂCIUN-CIOBANU et P. GOSPODARU, à paraître.

[6] P. JOB, *Ann. Chim. (France)*, **9**, 113 (1928).

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

La pyronine à été cristallisée dans une solution HCl 1N. Les solutions de Tl(III) ont été préparées à partir d'une solution standard $10^{-3}$ M obtenue par l'oxydation du TlCl en milieu de HCl concentré avec de l'eau de brome. L'oxydation totale du thallium a été vérifiée chromatographiquement sur papier. Le benzène utilisé était p.a. Dans les déterminations expérimentales, la phase organique et la phase aqueuse avaient des volumes égaux.

Pour les déterminations spectrophotométriques on a employé l'appareil Universel Zeiss VSU 1, et pour les déterminations radiométriques on a utilisé les appareils décrits antérieurement.[5]

## RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Les recherches préliminaires effectuées avec le Tl 204 montrent que le coefficient de distribution du thallium dans le système pyronine-HCl-Tl(III)-benzène dépasse la valeur de 30, donc pratiquement toute la quantité du complexe passe dans la phase benzénique. Dans les mêmes conditions la pyronine n'est pas extraite à l'aide du benzène.

Le spectre d'adsorption du complexe extrait dans la phase organique (fig. 1) nous montre que le maximum d'absorption est à 525 mμ. En utilisant cette longueur d'onde, on a recherché la variation d'extinction de la phase benzénique en fonction de la concentration de l'acide chlorhydrique de la phase aqueuse.

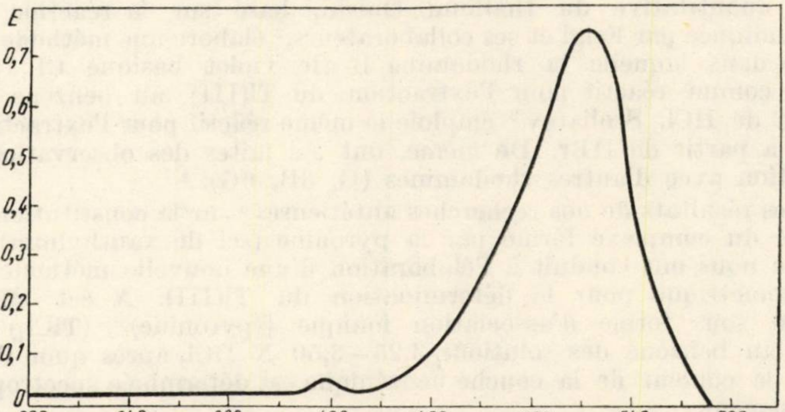


Fig. 1. — Le spectre d'absorption de la phase benzénique à l'extraction du complexe $[(\text{pyronine})^{+}(\text{TlCl}_4)^{-}]$, de HCl 3,5 N.

Les données présentées dans la figure 2 nous montrent qu'on obtient le maximum d'extraction lorsque, dans la phase aqueuse, la concentration de l'acide chlorhydrique est de 3,25—3,50 N. Ces données concordent avec les données obtenues radiométriquement. Les déterminations faites avec le Tl 204 nous montrent que dans le domaine de concentration 3,25–3,50 N HCl on extrait de la phase aqueuse 97–98% du thallium qui se trouve dans le système.

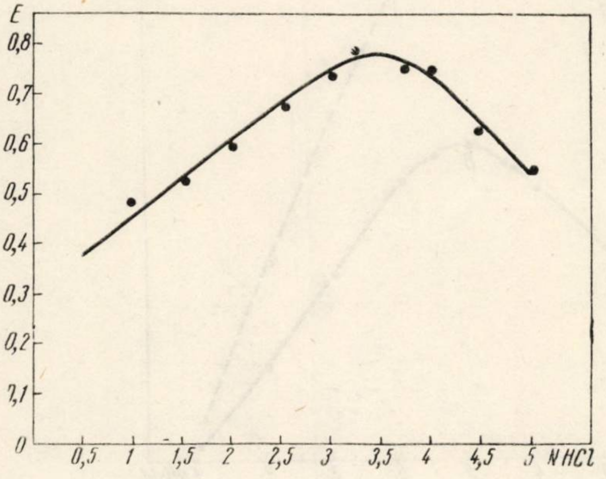


Fig. 2. — La variation de l'extinction ($E$) de la phase benzénique à 525 mμ en fonction de la concentration de HCl de la phase aqueuse qui contient $1.10^{-5}$ Tl(III) et $2.10^{-4}$ pyronine.

Pour la vérification de la constitution du complexe extrait on a effectué des déterminations par la méthode des variations continues[6] à 525 mμ de HCl 3,5 N avec deux mélanges : l'un qui contenait les deux solutions de Tl(III) et de pyronine $1.10^{-5}$ M (figure 3, courbe *A*), et un autre avec le Tl(III) et la pyronine $5.10^{-6}$ M (figure 3, courbe *B*). Les résultats obtenus en mesurant l'extinction de la phase organique à 525 mμ nous montrent que le maximum est situé à proximité du domaine où la composition du complexe est Tl : pyronine = 1 : 1, ce qui confirme les résultats antérieurs sur la formation de l'association ionique $[(\text{pyronine})^+(\text{TlCl}_4)^-]$.[5]

Les déterminations préliminaires montrent : pour que toute la quantité du complexe formé passe dans le benzène il suffit que les phases soient agitées pendant une minute (approximativement 100–120 périodes). La variation de température avec ± 2° aux environs de 20° ne modifie pas beaucoup les données de l'extraction.

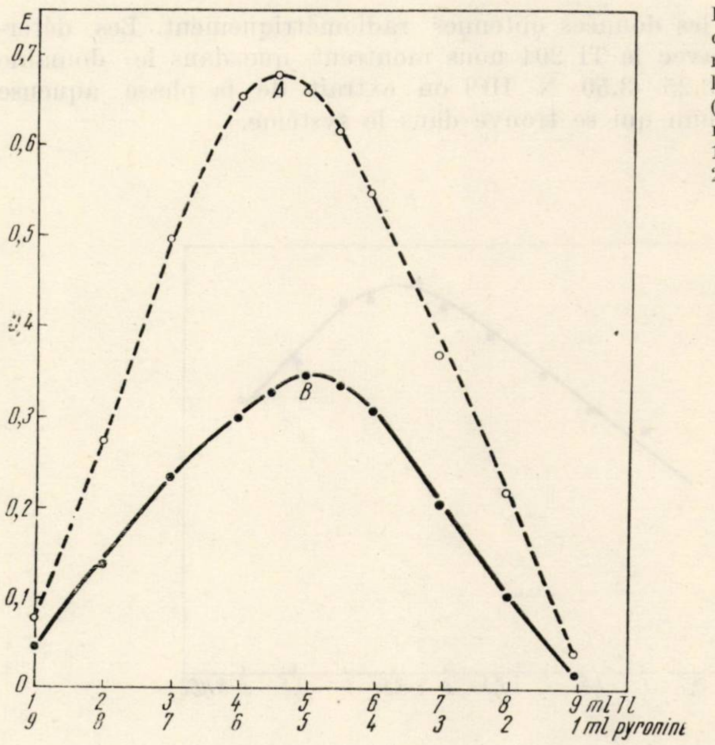


Fig. 3. — La variation continue exécutée en mesurant l'extinction de la phase benzénique (525 mμ) pour les systèmes : Tl $1.10^{-5}$-pyronine $1.10^{-5}$ (courbe *A*) et Tl $2.10^{-6}$ -pyronine $2.10^{-6}$ M (courbe *B*).

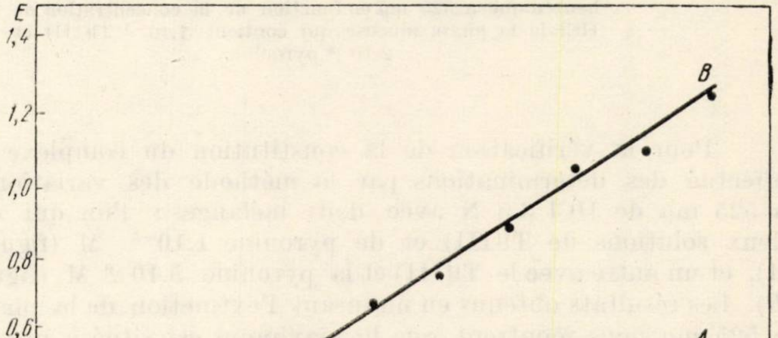


Fig. 4. — La courbe d'étalonnage pour le domaine 0,2—2 μg Tl/ml (*A*) et le domaine 1—10μg Tl/ml(*B*).

## LA MÉTHODE PROPOSÉE

Les résultats obtenus nous ont conduit au procédé analytique suivant pour la détermination du thallium.

On procède à l'oxydation du thallium avec de l'eau de brome, d'après le procédé décrit par Onishi[1] : 10 ml de solution qui contient 0,2—10 $\mu$g Tl/ml dans HCl 5 N. Après évaporation sur bain-marie jusqu'à siccité, on ajoute 1 ml de solution de pyronine $10^{-2}$ M dans HCl 3,5 N et 9 ml HCl 3,5 N, et on agite énergiquement pendant une minute avec 10 ml benzène. La phase benzénique est déterminée spectrophotométriquement à 525 m$\mu$, en utilisant comme témoin du benzène saturé avec HCl 3,5 N. Les courbes d'étalonnage pour le domaine 0,2—2 $\mu$g Tl/ml dans la cuve de 1 cm d'épaisseur sont présentées dans la figure 4 (*A*). Sur la même figure on aperçoit aussi la courbe d'étalonnage dans le domaine 1—10 $\mu$g Tl/ml(*B*). Pour le domaine 0,05—0,5 $\mu$g Tl/ml avec la cuve de 2 cm d'épaisseur les erreurs augmentent jusqu'à maximum ± 8,5%.

Des données obtenues il résulte que dans le domaine 1—10 $\mu$g Tl/ml l'erreur maximum est de ±4,6%; dans le domaine 0,2—2 $\mu$g Tl/ml de ± 6% et dans le domaine 0,05—0,5 $\mu$g/ml de ± 8,5%.

Revue Roumaine de Chimie, 9, 559—563 (1964)

PRINTED IN RUMANIA

# NOTE POUR LES AUTEURS

La *Revue Roumaine de Chimie* publie des articles de chimie en anglais, français, russe, allemand ou espagnol. Les auteurs sont priés d'envoyer des articles, notes, communications et comptes rendus inédits.

Les manuscrits seront dactylographiés à deux intervalles. Les tableaux seront dactylographiés sur feuilles séparées, de même que la légende des figures. Les diagrammes seront tracés à l'encre de Chine sur papier calque. Les tableaux et les figures seront numérotés par des chiffres arabes, en nombre strictement nécessaire. Prière de ne pas inscrire les mêmes données dans les tableaux et figures. Les formules chimiques seront incluses dans le texte ; en outre, elles seront transcrites sur des feuilles séparées. L'ordre des références bibliographiques sera celui de leur mention dans le texte ; le nom de l'auteur sera précédé de l'initiale du prénom ; les publications périodiques seront présentées suivant les prescriptions internationales. Les références seront ajoutées à la fin de l'article ; elles paraîtront comme des notes, au bas de la page. Le texte sera précédé d'un résumé, comprenant 15 lignes au maximum.

L'entière responsabilité du contenu des articles appartient aux auteurs. On publie des articles dus aux collaborateurs roumains ou étrangers. Les auteurs recevront 50 tirés à part.

# TRAVAUX PARUS AUX ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

CORNEL BODEA et collab., **Tratat de biochimie vegetală**, Partea I, ***Fitochimie***, vol. I (Traité de biochimie végétale, I$^{\text{ère}}$ partie. Phytochimie, I$^{\text{er}}$ vol.), 1964, 747 p. + 4 annexes + 2 planches couleurs, 41 lei.

IONEL HAIDUC, **Introducere în chimia ciclurilor anorganice** (Introduction à la chimie des cycles inorganiques), 1960, 339 p., 16 lei.

SILVIA IONESCU, **Reacţii chimice induse de radiaţiile ionizante** (Réactions chimiques produites par les radiations ionisantes), 1963, 271 p., 15 lei.

TIBERIU NĂŞCUŢIU, **Cromatografia pe hîrtie a substanţelor anorganice** (Chromatographie sur papier des substances inorganiques), 1961, 320 p. + 3 pl., 13,90 lei.

C. D. NENIŢESCU, I. P. CANTUNIARI et I. G. DINULESCU, **Nomenclatura chimiei organice** (Nomenclature de la chimie organique), 1960, 96 p., 19,20 lei.

G. A. RĂDULESCU, **Proprietăţile ţiţeiurilor romîneşti** (Propriétés des pétroles bruts roumains), 1961, 357 p. + 9 pl., 19,20 lei.

J. REICHEL, **Tehnologia coloranţilor antrachinonici** (Technologie des colorants anthraquinoniques), 1961, 440 p. + 3 pl., 21,50 lei.

**Symposion über aktuelle Fragen der Chemie und Technologie des Zellstoffes** *(Jassy, 24.—27. September 1961)*, 1963, 627 p. + 4 pl., 39 lei.

ILIE VASILESCU, **Enzimele** (Les enzymes), 1961, 429 p., 22,80 lei.

43 426

I. F. I. c. 2093

**Lei 12.—**

F 11033

# REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

TOME 9
N° 10
Octobre 1964

ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

Rev. Roumaine Chim.

9, 565—678 (1964), Bucarest

## COMITÉ DE RÉDACTION

*Rédacteur en chef:*

C. D. NENIŢESCU, membre de l'Académie de la République Populaire Roumaine.

*Rédacteurs en chef adjoints:*

A. T. BALABAN et V. E. SAHINI, membres correspondants de l'Académie de la République Populaire Roumaine.

*Collège de rédaction:*

CR. SIMIONESCU, membre de l'Académie de la République Populaire Roumaine; EM. BRATU, M. IONESCU et CONST. GH. MACAROVICI, membres correspondants de l'Académie de la République Populaire Roumaine, et Pr G. OSTROGOVICH.

La Revue Roumaine de Chimie paraît 12 fois par an. Le prix d'un abonnement est de 120 lei.

Renouvelez votre abonnement pour 1965. En recevant votre numéro à temps, votre collection sera toujours complète.

Toute commande de l'étranger (fascicules ou abonnements) sera adressée à CARTIMEX, Boîte postale 134—135, Bucarest, Roumanie, ou à ses représentants à l'étranger.

Les manuscrits, les livres et les revues proposés en échange, ainsi que toute correspondance seront envoyés à la rédaction: 23, str. Dumbrava Roşie, Bucarest 9, Roumanie.

# REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

Tome 9, N° 10 Octobre 1964

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1383

Page

R. RIPAN and C. MÎREL, The properties of metal-salts with O,O-diethyl-dithiophosphates. IV. Ni-O,O-diethyl-dithiophosphate . . . . . . . . . . . 567

MARGARETA P. PONI, MARCEL BOSTAN, NICOLAE IORGA et IULIAN GABE, Sels complexes avec l'acide 5-nitrobarbiturique. II. Complexes de l'acide 5-nitrobarbiturique avec l'hexaméthylènetétramine et $Ba^{2+}$, $La^{3+}$, $Ce^{3+}$ . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 575

AL. BRANISKI, Die Hydratations- und Hydrolysereaktionen der Barium- und Strontiumaluminate mit Bindemitteleigenschaften . . . . . . . . . . 585

I. GĂLĂŢEANU, G. FODOR, C. CHIOTAN et M. CRISTU, Obtention du $^{59}Fe$ sans porteur . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 601

ŞERBAN SOLACOLU, Correlation between thermal phase equilibria in the system $MgO-CaO-Al_2O_3-SiO_2$ and the nature of vitreous structures and the sulfate hardening properties of blast furnace slags . . . . . . 611

ION POPESCU, SIMON FIŞEL, AGLAIA CRĂCIUN-CIOBANU und PROFIRA GOSPODARU, Beiträge zum Studium der $Tl^{III}$-Komplexe. Das Gleichgewicht im System Chloroform $-TlCl_3-HCl-$ Pyronin . . . . . . . . 619

CR. SIMIONESCU et C. UNGUREANU, La polymérisation de l'acrylonitrile en présence de photosensibilisateurs . . . . . . . . . . . . . . . . 627

FRANCISC HODOŞAN, NICOLAE ŞERBAN, IOAN JUDE, ALEXANDRA POP-GOCAN and ARPÁD BALOGH, A novel route to $3\beta$-halo-$\Delta^5$-pregnene and $\Delta^{3,5}$-pregnadiene derivatives . . . . . . . . . . . . . . . 637

OSWALD L. HÖRER, Gelatinierung des Natriumstearathydrosols im elektrischen Felde . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 645

CANDIN LITEANU et SIMION GOCAN, Thermochromatographie sur papier. IV. Influence des anions sur la vitesse de migration du $Cu^{2+}$ dans la chromatographie sur papier à gradient de température . . . . . . . . . . 651

E. POPPER, LUCIA CHIOREAN et IULIA PITEA, Méthode de dosage photocolorimétrique de microquantités d'or (III) par l'acide $p$-aminohippurique . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 663

E. RUCKENSTEIN, On absorption with chemical reaction . . . . . . . . . 667

*Rev. Roumaine Chim.* **9**, 565–678 (1964). Bucarest

Revue Roumaine de Chimie, 9, 567—574 (1964)

# THE PROPERTIES OF METAL-SALTS WITH O,O-DIETHYL-DITHIOPHOSPHATES

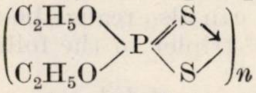
## IV. NI-O,O-DIETHYL-DITHIOPHOSPHATE

R. RIPAN and C. MIREL

Institute of Chemistry of the Academy of the R.P.R. Department of Inorganic Chemistry,
Cluj, Str. Donath 59—65

*Received June 17, 1964*

The distribution coefficients of the $NiR_2$ compound in various solvents are investigated. Taking in account that the $NiR_2$ in aqueous solution occurs in an ionic form, whereas in the organic phase it appears in a form with covalent bonds, the value of the distribution coefficient has to be determined by the equilibrium between these two forms. From the dielectric constant, the conductibility and the extinction measurements it may be concluded that in the case when the organic solvent contains water or another agent, easier coordinated around the $Ni^{2+}$ than the O,O-diethyl-dithiophosphoric ester, the $NiR_2$ chelate is broken up and passes into an unextractable ionic form.

It is known[1] that the O,O-diethyl-dithiophosphates give chelate compounds of the following type  $Me^{n+}$ which are heterocyclic combinations with four atoms, soluble in organic solvents and insoluble in water. With the alkaline metals this acid yields salts of an ionic type insoluble in organic solvents and soluble in water.

The roentgenographic[2] investigations of the Ni salt, undertaken by Gilinskaia and Porai-Koshits shows that the Ni atom is placed in the centre of a square whose vertices are occupied by sulphur atoms, the distance Ni — S being 2.2 kx, a size which corresponds to a covalent bond ; the compound which is also piezoelectric, must have a symmetry centre.

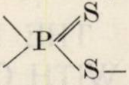
The heavy metal chelates, the alkaline metal salts and the free acid too, have been extensively investigated.

The infrared and visible spectra revealed the differences which exist among the chelates, the alkaline metal salts and the free acid.

---

[1] A. I. BUSEV and M. I. IVANJUTIN, *Zhur. analit. Khim.*, **9**, 523 (1956).

[2] E. A. GILINSKAIA and M. A. PORAI-KOSHITS, *Kristallografiya*, **4**, 241 (1959).

The authors[2-5] and Chr. Joergensen[6-7] too, have discussed the shifts that appear in the infrared spectra at the formation of a chelate ; the absorption band at 655 $cm^{-1}$ which corresponds to the  stretching vibration is shifted to longer wavelengths (shorter frequencies) by $-15-20$ $cm^{-1}$ as compared with the acid, a fact which confirms the formation of the chelate.

Joergensen [6] and A. W. Dawus [8] found for the resulted redviolet compound a rather low spin-moment ; it is diamagnetic and has a square-planar configuration.

The investigations of Jozsef Császár[9-11] and those of Werner Ludwig[12] performed on Ni-chelate-complexes with similar ligands, confirm the observation that a $Ni^{2+}$ ion is able to give a $dsp^2$ singlet of the following type :

$$\begin{array}{ll} -[dx^2-y^2 & \\ -\left[\begin{array}{l} dz^2 \\ dyx \end{array}\right. & \text{square-planar} \\ -\left[\begin{array}{l} dxz \\ dyz \end{array}\right. & \end{array}$$

where the eight $d$ electrons are arranged in the following way : those which occupy the $dyz$, $dxz$, $dyx$ and $dz^2$ atomic orbitals do not participate in the bondings, whereas those from the $dx^2-y^2$ atomic orbital can participate. This atomic orbital is trained in bonding by the ligands with low electronegativity, which are easily polarizable and are able to give $d_\pi$ type bondings.

This orbital arrangement leads to a complex with the magnetic moment zero.

The $Ni^{2+}$ ion can also realize bonds with the exterior atomic orbitals building up a $sp^3d^2$ triplet of the following type :

$$\begin{array}{ll} -\left[\begin{array}{l} dx^2-y^2 \\ dz^2 \end{array}\right. & \\ =\left[\begin{array}{l} dxy \\ dyz \\ dxz \end{array}\right. & \text{octahedral} \end{array}$$

---

[3] R. RIPAN, I. EGER and C. MIREL, *Studii și Cercetări Chim., Fil. Cluj*, **1**, 49 (1963).
[4] R. RIPAN, Í. EGER and C. MIREL, *Studii și Cercetări Chim. Fil. Cluj*, **1**, 57 (1963).
[5] R. RIPAN, Í. EGER and C. MIREL, *Rev. Chim. Acad. R.P.R.*, **8**, 163 (1963).
[6] CHR. KLIXBULL JOERGENSEN, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **24**, 1571 (1962).
[7] CHR. CLIXBULL JOERGENSEN, *Acta Chem. Scand.*, **17**, 533 (1963).
[8] A. W. DAWUS and P. A. ONGLY, *Chem. and Ind.* (*London*), 493 (1963).
[9] J. CSÁSZÁR, *Magyar Kém. Folyóirat*, **67**, 231 (1961).
[10] J. CSÁSZÁR, *Magyar Kém. Folyóirat*, **68**, 440 (1962).
[11] J. CSÁSZÁR, *Magyar Kém. Folyóirat*, **68**, 551 (1962).
[12] WERNER LUDWIG, *Helv. Chim. Acta*, **45**, 665 (1962).

which brings on a magnetic moment of approximately 3.16 M.B. and is consequently paramagnetic. The tetrahedral $sp^3$ shape being not discerned in the sulphur-chelates, we do not deal with this problem in detail.

Taking into account that the Ni $[SSP(OC_2H_5)_2]_2$ is watersoluble, the solution being of a greenish colour which is specific of the $Ni(H_2O)^{2+}$ ion, but soluble in organic solvent with a red-violet colour, we tried to find out in which way the solvent may influence the formation of these combinations.

In connection with the solvent influence it would be tried to find out why the distribution coefficient of Ni varies in different unmiscible solvents; is it perhaps because of the different dielectric constant or is it due to other factors?

## WORKING CONDITIONS

The compound $KSSP(OC_2H_5)$ was synthesized in the laboratories of this institute. The $NiR_2$*) salt was obtained by mixing a $KSSP(OC_2H_5)_2$ solution with p.a. $Ni(NO_3)_2$ in an approximately stoichiometric ratio and the resulted Ni $R_2$ was extracted with $CHCl_3$. When the extract was left to evaporate beautiful red-violet crystals were obtained. The spectra in the visible and ultraviolet range were recorded with a universal Zeiss-Jena spectrophotometer. The Ni content was determined polarographically and photocolorimetrically. The water was determined by the Karl Fischer method the reagent being prepared after E. Eberius and H. Habnes. [13] The dielectric constant was measured with a 600—RL DK meter and the conductibility with a 10Ω—10MΩ scale conductometer.

All the measurements were effected at 25°±0.5°. The distribution-equilibrium was determined after 8 hours stirring followed by a 12 hours repose at 25°±0.05° when the two phases are well separated.

## DISCUSSION OF THE RESULTS

In order to prove whether the $NiR_2$ combination is solvatated or not, the visible and ultraviolet absorption spectra were recorded.

It can be seen from the curves (fig. 1) that the absorption maxima do not shift away, but they decrease by increasing the water content; this proves that the chelate is destroyed and passes into another form, which does not absorb in this range and the absorption maximum is not shifted, as it would be expected in the case of a solvatation.

Figure 2 shows the absorption spectra of $NiR_2$ in a solvent mixture $CH_3COCH_3 : (CH_2OH)_2$; we can see again a decrease of the absorption maximum of the chelate by increasing the ethyleneglycol content. Curve number 7 in figure 2 illustrates the absorption spectra of $NiR_2$ in nitroben-

---

*) $R = -SSP(OC_2H_5)_2$.

[13] E. EBERIUS and H. BOHNES, *Zhur. analit. Khim.*, **168** (5), 330 (1959).

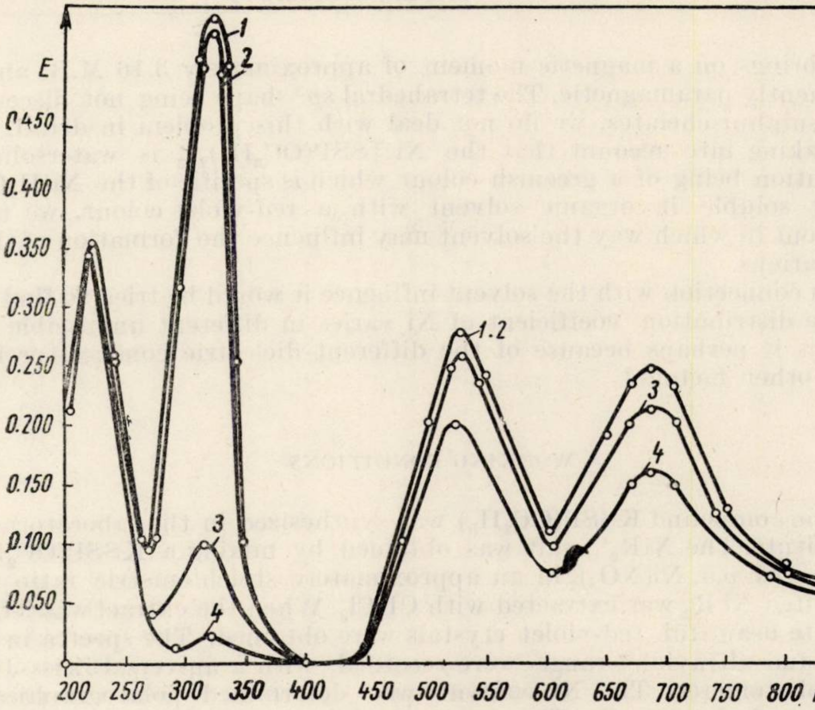


Fig. 1. — Extinction dependence on the water content in ethanol (Ni — constant).

*1.* 0,0% water; *2.* 5% water; *3.* 10,0% water; *4.* 15% water.

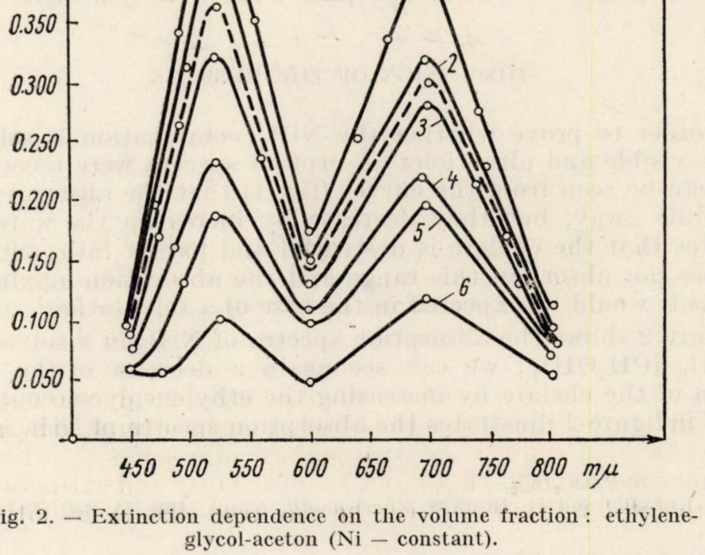


Fig. 2. — Extinction dependence on the volume fraction: ethylene-glycol-aceton (Ni — constant).

zene, the maximum being in the same range (the decrease is due to small quantities of water contained in nitrobenzene) and therefore no destruction of the chelate takes place in the presence of nitrobenzene.

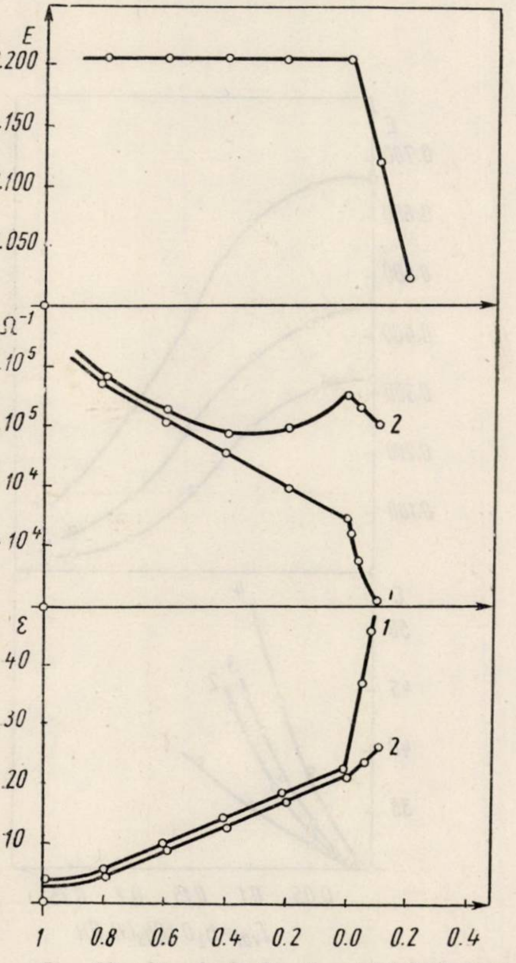


Fig. 3. — ε, conductibility and extinction dependence on the volume fraction.
*1.* NiR$_2$ solution (148 γ Ni/ml) ; *2.* Solvent.

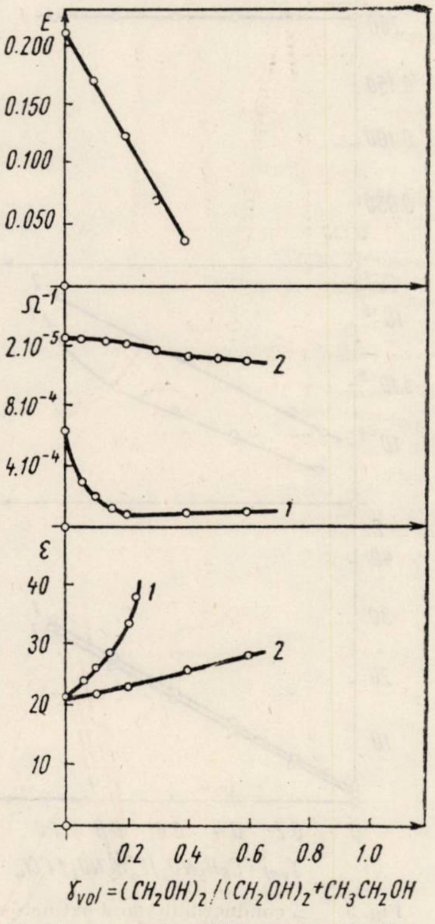


Fig. 4.— ε, conductibility and extinction dependence on the volume fraction.
*1.* NiR$_2$ solution (148 γ Ni/ml) ; *2.* Solvent.

In order to find out whether these changes are due to the increasing dielectric constant or to the presence of some compounds which may coordinate or bind the Ni$^{2+}$ ion, we performed a series of other measurements. From the dielectric constant, conductibility and extinction measurements, presented in figure 3 it can be observed that the addition of water results in an appreciable increase of the dielectric constant, an increase of the conductibility and a decrease of the extinction; this makes us to accept the formation of a compound with a great dipole moment, which led to an increased dielectric constant of the solution, a compound with a greater dissociation degree, thus increasing also the electric conductibility of the solution; the decreasing extinction is because of the transformation of the chelate in another form which does not absorb in this range (525 mμ).

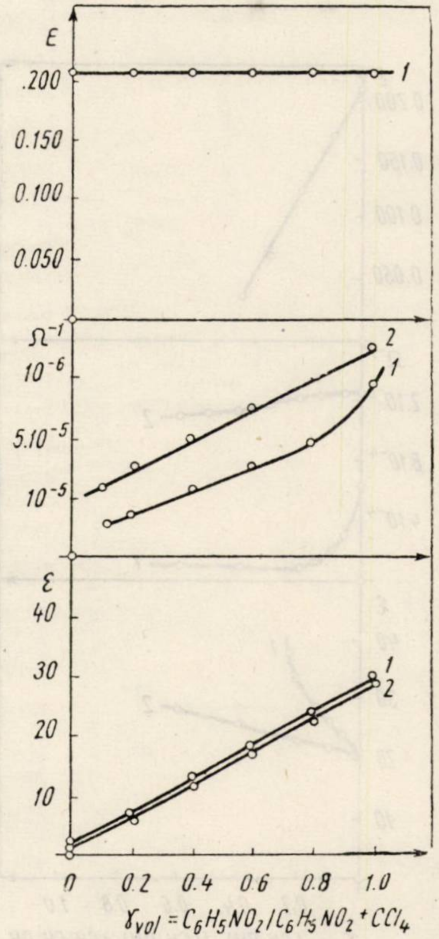


Fig. 5. — ε, conductibility and extinction dependence on the volume fraction.

*1.* $NiR_2$-solution (148 γ Ni/ml); *2.* Solvent.

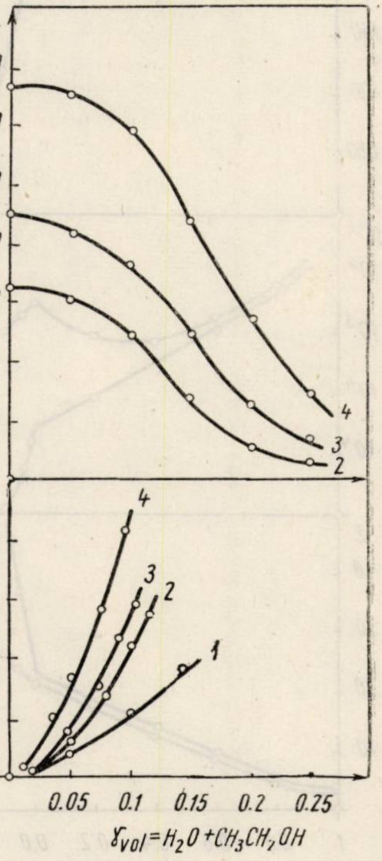


Fig. 6. — ε and extinction dependence on the volume fraction for proofs with different $NiR_2$ content.

*1.* Solvent; *2.* Solution: 2 × 200 g Ni/ml; *3.* Solution: 3 × 200 g Ni/ml; *4.* Solution: 5 × 200 g Ni/ml.

The same results are confirmed even more strikingly in determinations in ethyleneglycol : ethanol mixture (fig. 4). With the mixture nitrobenzene : carbontetrachloride (fig. 5), does not take place an increase of the dielectric constant of the solution, though the dielectric constant achieves higher values than in the previous cases; therefore it does not give a more polar compound; so the conductibility does not vary almost at all and the extinction remained also constant.

Effecting measurements on $NiR_2$ solutions of different concentrations and at different volume fractions of the mixture, water : ethanol, it can be observed (see fig. 6), that the more polar compound results in a proportional quantity with the present quantity of nickel; the extinction also decreases by increasing the quantity of water.

From these determinations, presented in figures 1—6, the conclusion may be drawn that responsible for these changes is the interaction between the $Ni^{2+}$ ion and the water or the ethyleneglycol.

Water and ethyleneglycol both are acting on the chelate, breaking it up.

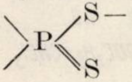
Taking into account that the four sulphur atoms, linked to the nickel ion, are all identical (an observation which was proved by Porai-Koshits,[2] it is not possible to admit a *cis* or *trans* position.

A similar case of isomery is that noticed by R. G. Heyter and F. S. Himiec [14] for

*trans*-planar (diamag) ⇄ *cis*-planar (paramagnetic) is consequently inconceivable.

Under the action of water or of ethyleneglycol the following change is however possible:

singlet (square-planar) diamag. red-violet → triplet (octahedral)
paramag. greenish
chelate → ionic.

In spite of the fact that the square planar $NiR_2$ chelate is stable in the solid state, in solution it is easily decomposed by small quantity of water or of other agents which have the capacity to be fixed easier by the nickel ion than the O,O-diethyl-dithiophosphate (respectively the  skeleton).

It is difficult to obtain a relation between the quantity of nickel extracted from the chelate and that of the water or of the ethyleneglycol, because here contribute also other phenomena as the solvent solvation, the changed activities in organic solvents a.s.o.

The present investigations were effected in order to establish why the distribution coefficient of $NiR_2$ varies with different organic solvents. The explanation is clear now, the growth of the water content in certain solvents leads to the lowering of the distribution coefficient. These can be clearly observed from the determinations shown in figure 7.

Though the water activity was different for some watery solutions, working at different ionic forces (KCl) the distribution coefficient of $NiR_2$

---

[14] R. G. HEYTER and F. S. HUMIEC, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 2004 (1962).

and the extinction decreases at once with the increasing water content in the organic solvent.

Measuring the dielectric constant independence of different volume fractions of the mixture, ethylacetate: chloroform (fig. 8), first on anhydric solvents and then on the extract with and without $NiR_2$, it can be seen that the slight increase of the dielectric constant is due to the increasing of the water content and not to the passing of $NiR_2$ into the polar $/Ni(H_2O)_6/R_2$, which cannot be extracted; the latter is pushed into the watery phase, which results in a lowering of the distribution coefficient.

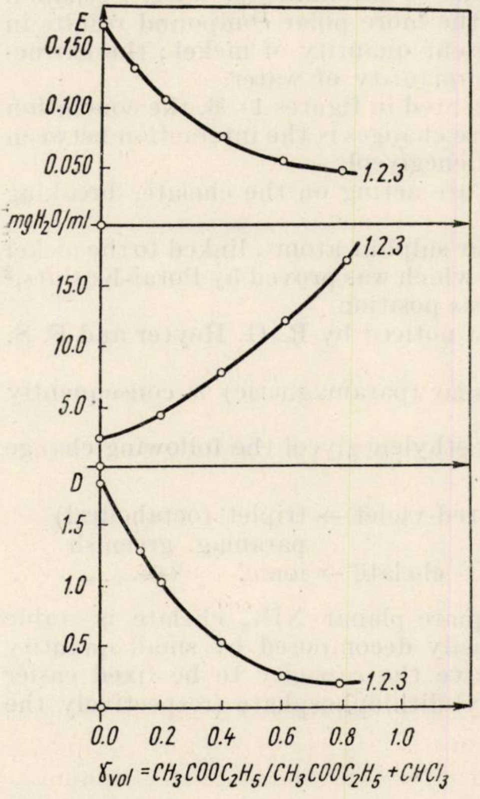


Fig. 7. — D, extracted water and extinction dependence on the volume fraction (at 130 γ Ni/ml).
*1.* $u = 0$; *2.* $u = 0{,}5$; *3.* $u = 1{,}0$.

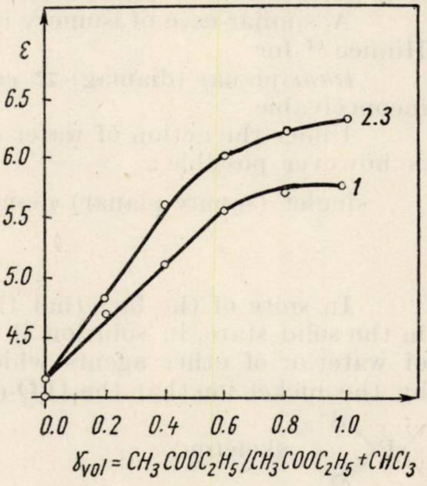


Fig. 8. — ε dependence on the vol. (525 γ Ni/ml).
*1.* Anhydric solvent; *2.* Solvent with extracted water; *3.* Solvent + $H_2O$ + extracted $NiR_2$.

In the present case there is an equilibrium between a form $NiR_2$ with covalent bonds and a form $Ni(H_2O)_6R_2$ with ionic bonds (coordinated water), the influence of the dielectric constant is not essential, but only the chemical interaction seems to impose a certain distribution coefficient.

Therefore in this case we have to extract labile chelates, which may be in equilibrium with other unextractable forms, this equilibrium must be taken into consideration.

Hence at the extraction and direct photocolorimetration of such compounds it is indicated to perform also a control test in the same conditions.

Revue Roumaine de Chimie, 9, 575—584 (1964)

# SELS COMPLEXES AVEC L'ACIDE 5-NITROBARBITURIQUE. II

## COMPLEXES DE L'ACIDE 5-NITROBARBITURIQUE AVEC L'HEXAMÉTHYLÈNETÉTRAMINE ET $Ba^{2+}$, $La^{3+}$, $Ce^{3+}$

MARGARETA P. PONI, MARCEL BOSTAN, NICOLAE IORGA et IULIAN GABE

Académie de la R.P.R., Filiale de Jassy, Institut de Chimie « Petru Poni »,
Aleea Grigore Ghica Vodă 41 A

*Reçu le 12 mai 1964*

Les auteurs continuent leur étude des sels complexes formés par l'acide 5-nitrobarbiturique et l'hexaméthylènetétramine avec les cations $Ba^{2+}$, $La^{3+}$ et $Ce^{3+}$. Le domaine de stabilité de ces complexes a été établi par l'analyse thermodifférentielle. A partir des données thermogravimétriques on calcule l'ordre de réaction et l'énergie d'activation des produits obtenus après traitement thermique. Par les spectres infrarouges des sels complexes étudiés, on arrive à la conclusion que le métal est lié au carbone en position 5, tandis que l'hexaméthylènetétramine est fixée coordinativement au métal.

Dans un travail antérieur [1] nous avons présenté l'étude thermogravimétrique et par diffraction de rayons X sur quelques sels complexes formés par l'acide 5-nitrobarbiturique avec l'hexaméthylènetétramine et les métaux $Ba^{2+}$, $La^{3+}$ et $Ce^{3+}$. Dans le présent travail nous poursuivons cette étude par l'analyse thermodifférentielle, le spectre dans l'infrarouge et la détermination de l'ordre de réaction et de l'énergie d'activation des sels complexes présentés dans la première note. [1]

L'analyse thermogravimétrique a démontré que les sels complexes étudiés perdent en poids dans deux intervalles de température, perte due à leur déshydratation en deux étapes et non pas à leur décomposition. Les températures auxquelles ont lieu les déshydratations et l'évolution des pertes en poids sont présentées dans les figures 1, 2, 3 — courbe *I*.

---

[1] MARGARETA PONI, N. IORGA et M. BOSTAN, *Studii și Cercetări Ști., Chim., Fil. Iași*, **1**, 19 (1963).

La déshydratation a lieu en deux étapes correspondant aux réactions :

(1A) $(C_4H_2O_5N_3)_3La(C_6H_{12}N_4).28H_2O \rightarrow (C_4H_2O_5N_3)_3La(C_6H_{12}N_4).21H_2O + 7H_2O$

(1B) $(C_4H_2O_5N_2)_3La(C_6H_{12}N_4).21H_2O \rightarrow (C_4H_2O_5N_3)_3La(C_6H_{12}N_4).14H_2O + 7H_2O$

(2A) $(C_4H_2O_5N_3)_2Ba.Ba(NO_3)_2.C_6H_{12}N_4.16H_2O \rightarrow (C_4H_2O_5N_3)_2Ba.Ba(NO_3)_2.$
$.C_6H_{12}N_4.9H_2O + 7H_2O$

(2B) $(C_4H_2O_5N_3)_2Ba.Ba(NO_3)_2.C_6H_{12}N_4.9H_2O \rightarrow (C_4H_2O_5N_3)_2Ba.Ba(NO_3)_2.$
$.C_6H_{12}N_4.8H_2O + H_2O$

(3A) $[(C_4H_2O_5N_3)_3Ce]_2.C_6H_{12}N_4.26H_2O \rightarrow [(C_4H_2O_5N_3)_3Ce]_2.C_6H_{12}N_4.14H_2O + 12H_2O$

(3B) $[(C_4H_2O_5N_3)_3Ce]_2.C_6H_{12}N_4.14H_2O \rightarrow [(C_4H_2O_5N_3)_3Ce]_2.C_6H_{12}N_4.4H_2O + 10H_2O$

## ANALYSE THERMODIFFÉRENTIELLE

L'analyse thermodifférentielle a été effectuée sur des quantités de substance d'environ 0,1 g. Comme substance de référence nous avons choisi l'$Al_2O_3$ calciné. Le dispositif utilisé pour l'analyse thermodifférentielle imaginé par nous est présenté dans la figure 1, à l'échelle de 1 : 1. Il est en acier V2A. A l'aide de l'écrou (*8*) on fixe sur le support (*9*) la plaque de mica (*5*), sur laquelle sont montés les thermocouples (*1*), (*2*) et (*3*). Le couvercle (*7*) du dispositif est pourvu d'orifices (*4*) pour l'évacuation des produits volatils résultant de la décomposition thermique des substances traitées. Les compartiments des thermocouples (*1*) et (*2*), montés en opposition, sont séparés par une double paroi de mica (*6*). Le thermocouple *3* permet la détermination de la température de la substance étudiée. La température a été enregistrée par un potentiomètre électronique MECI-Paris. On a utilisé des thermocouples de Pt-PtRh 10%.

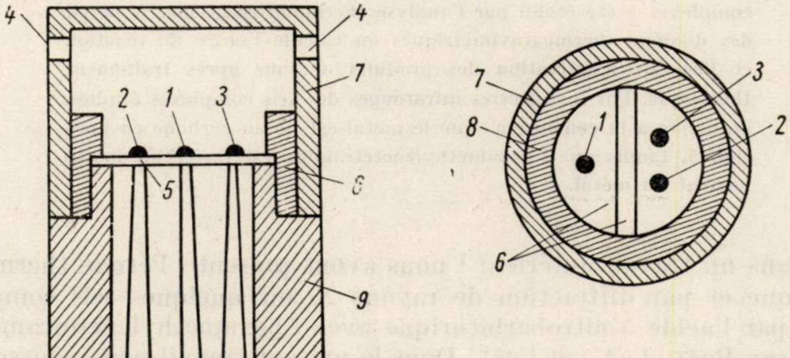


Fig. 1. — Dispositif utilisé pour l'analyse thermodifférentielle.

*1, 2, 3*=thermocouples Pt-PtRh 10% ; *4*=orifice ; *5* = plaque de mica ; *6* = double paroi de mica ; *7* = couvercle ; *8* = écrou ; *9* = support.

Les courbes thermodifférentielles ont été enregistrées automatiquement avec un galvanomètre enregistreur « Graphispot » type Seferam-Paris et elles sont représentées dans les figures 2, 3, 4 — courbe *II*.

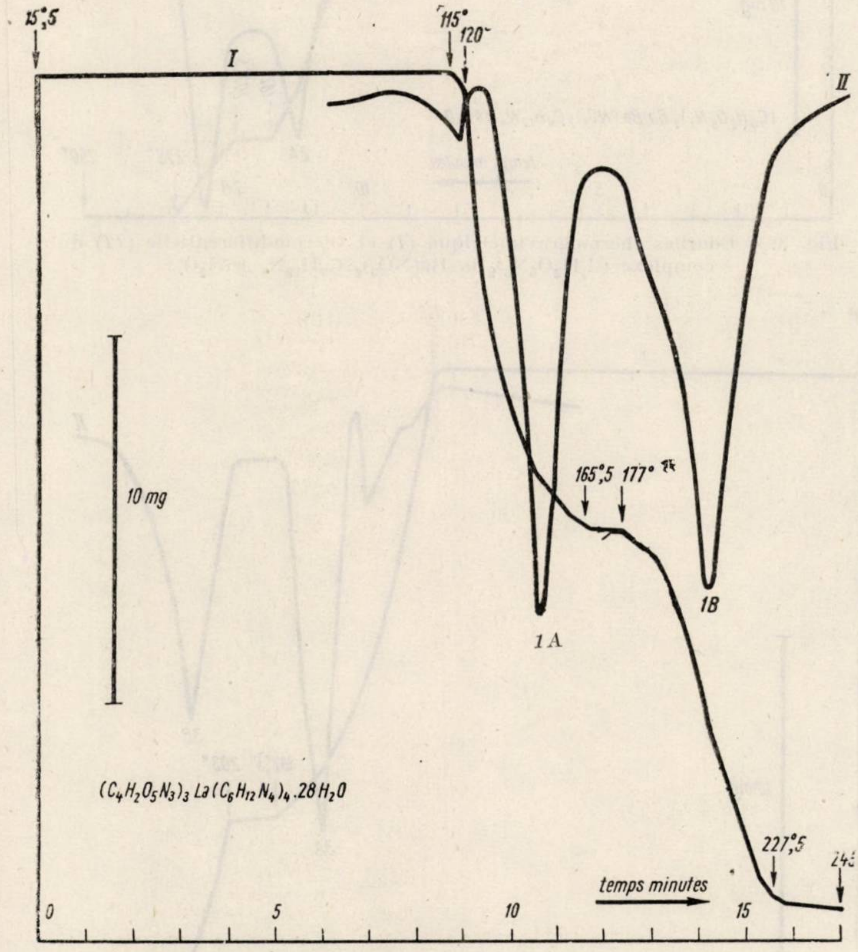


Fig. 2. — Courbes thermogravimétrique (*I*) et thermodifférentielle (*II*) du complexe $(C_4H_2O_5N_3)_3La(C_6H_{12}N_4)_4 . 28H_2O$.

Les pics endothermiques des courbes *II* des figures 2, 3, 4 correspondent aux réactions (1A), (1B), (2A), (2B), (3A), (3B) et portent les mêmes notations. La présence de deux pointes sur chaque courbe *II* implique un seul phénomène de déshydratation, qui a lieu entre deux intervalles de température. Nous retrouvons ainsi les domaines de stabilité que nous avons déja signalés par l'analyse thermogravimétrique [1].

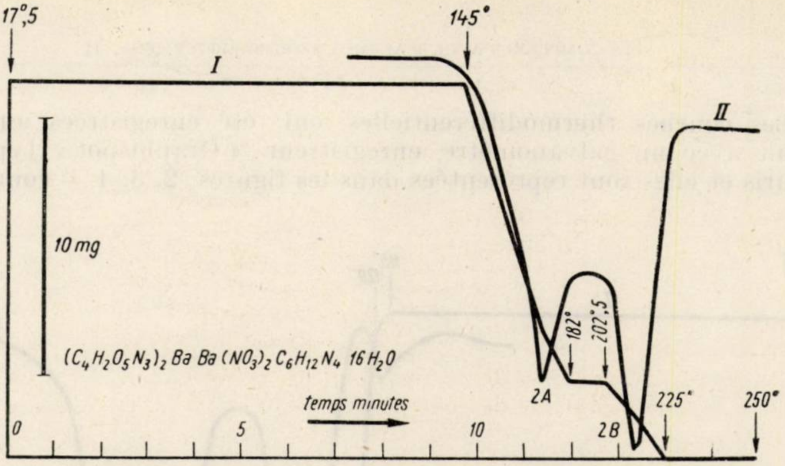


Fig. 3. — Courbes thermogravimétrique (*I*) et thermodifférentielle (*II*) du complexe $(C_4H_2O_5N_3)_2Ba.Ba(NO_3)_2.C_6H_{12}N_4.16H_2O$

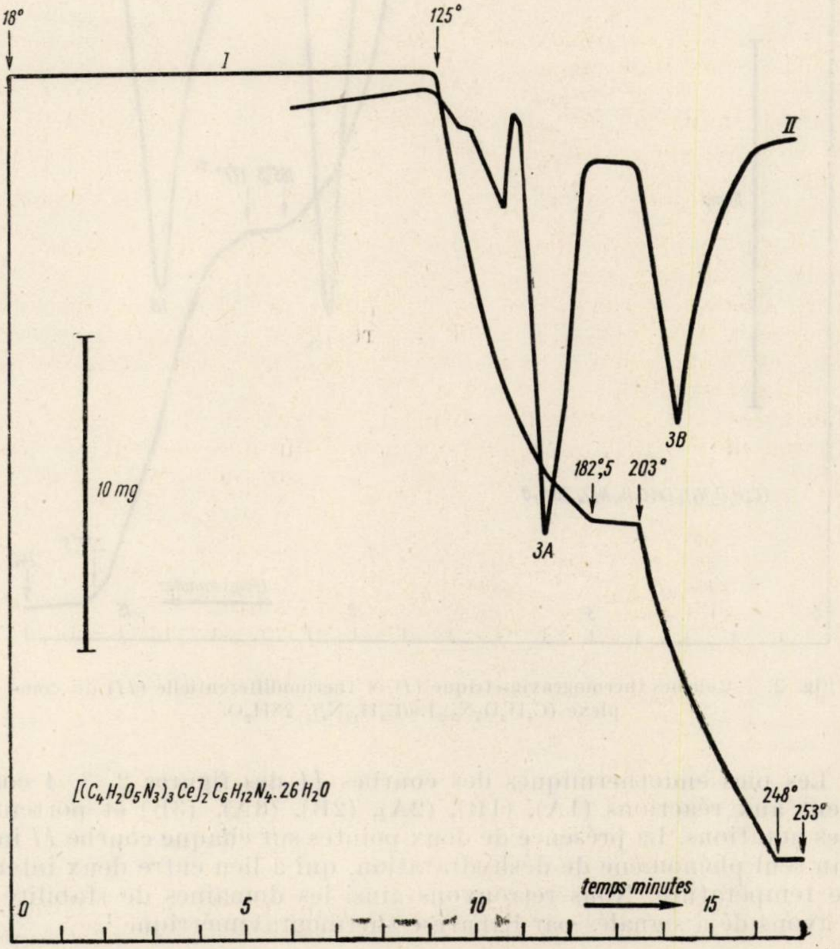


Fig. 4. — Courbes thermogravimétrique (*I*) et thermodifférentielle (*II*) du complexe $[(C_4H_2O_5N_3)_3Ce]_2.C_6H_{12}N_4.26H_2O$

### DÉTERMINATION DE L'ÉNERGIE D'ACTIVATION $E$ ET DE L'ORDRE DE RÉACTION $X$

Freeman et Carroll [2] ont démontré que par un seul thermogramme, en partant de l'équation d'Arrhenius :

$$K = Ae^{-E/RT} \tag{4}$$

et en connaissant les pertes en poids, le temps et la température respective, on peut obtenir les valeurs de l'énergie d'activation $E$. A cet effet ils arrivent à une équation de la forme :

$$\frac{\dfrac{-E}{2{,}303\ R}\,\Delta(1/T)}{\Delta \log w_r} = -X + \frac{\Delta \log \mathrm{d}w/\mathrm{d}t}{\Delta \log w_r} \tag{5}$$

où : $X$ = l'ordre de réaction ; $E$ = l'énergie d'activation ; $w_r = w_c - w$, $w_c$ étant la perte totale en poids à la fin de la réaction et $w$ la perte au moment $t$.

La détermination des grandeurs d$w$ et $w_r$ a été faite directement sur les thermogrammes. En inscrivant sur un graphique, en ordonnée $\dfrac{\log \mathrm{d}w/\mathrm{d}t}{\log w_r}$ et en abscisse $\dfrac{\Delta T^{-1}}{\log w_r}$, pour chacune des six équations (1A,..., 3B), on obtient des droites dont le point d'intersection sur l'ordonnée donne les valeurs de l'ordre de la réaction $X$.

Il résulte des figures 5, 6 et 7 que toutes les six réactions sont d'ordre un. Les droites $A$ et $B$ correspondent aux réactions : la figure 5 aux réactions (1A) et (1B), la figure 6 aux réactions (2A) et (2B) et la figure 7 aux réactions (3A) et (3B).

Les valeurs de l'énergie d'activation $E$ de ces réactions ont été calculées à partir de l'équation (5) pour les points qui déterminent les droites des figures 5, 6 et 7. Les valeurs moyennes sont données dans le tableau 1.

*Tableau 1*

**Valeurs de l'ordre de réaction $X$ et de l'énergie d'activation $E$ des réactions de déshydratation des complexes étudiés**

| Réaction | $X$ | $E$ kcal/mol |
|---|---|---|
| 1 A | 1,3 | 16,179 |
| 1 B | 1,1 | 26,669 |
| 2 A | 0,6 | 18,604 |
| 2 B | 0,9 | 38,965 |
| 3 A | 0,7 | 14,536 |
| 3 B | 0,9 | 30,773 |

---

[2] E. S. FREEMAN et B. B. CARROLL, *J. Phys. Chem.*, **62**, 394 (1958).

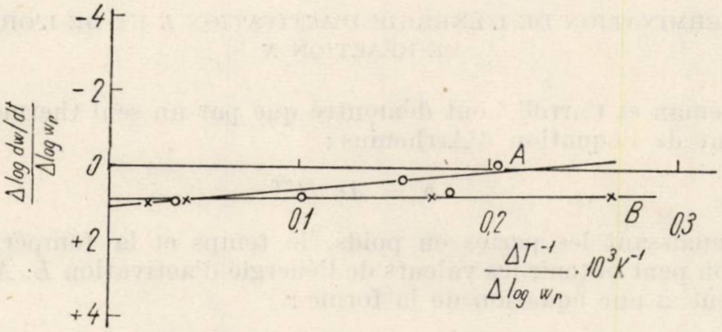


Fig. 5. — Courbes de la dépendance de la fonction $\frac{\Delta \log dw/dt}{\Delta \log w_r}$ de $\frac{\Delta T^{-1}}{\Delta \log w_r}$ du complexe $(C_4H_2O_5N_3)_3La(C_6H_{12}N_4)_4 . 28H_2O$

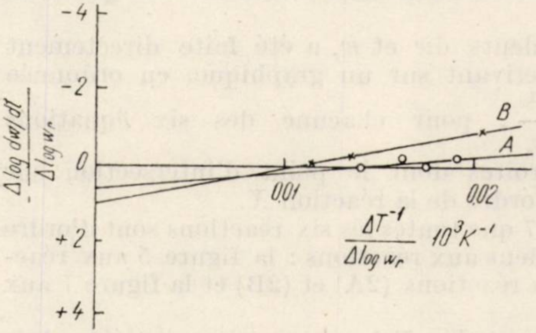


Fig. 6. — Courbe de la dépendance de la fonction $\frac{\Delta \log dw/dt}{\Delta \log w_r}$ de $\frac{\Delta T^{-1}}{\Delta \log w_r}$ du complexe $(C_4H_2O_5N_3)_2Ba . Ba(NO_3)_2 . C_6H_{12}N_4 . 16H_2O$

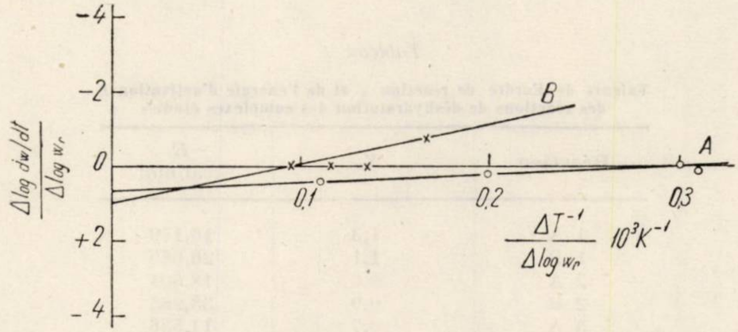


Fig. 7. — Courbe de la dépendance de la fonction $\frac{\Delta \log dw/dt}{\Delta \log w_r}$ de $\frac{\Delta T^{-1}}{\Delta \log w_r}$ du complexe $[(C_4H_2O_5N_3)_3Ce]_2 . C_6H_{12}N_1 . 26H_2O$

## ÉTUDE SPECTRALE DANS L'INFRAROUGE

Pour établir la structure des complexes respectifs, on a enregistré les spectres infrarouges des sels simples de Ba, La et Ce formés avec l'acide 5-nitrobarbiturique, ainsi que des sels complexes formés avec l'hexaméthylènetétramine. Les spectres infrarouges ont été enregistrés avec un spectrophotomètre Unicam SP. 100 à double fascicule, prisme de NaCl et de KBr et deux réseaux de diffraction. Les échantillons ont été préparés dans une émulsion de Nujol et en pastilles de KBr, à une concentration de 0,5%. Le poids d'une pastille était de 0,3 g et son épaisseur d'approximativement 0,4 mm. On a travaillé dans le vide, à la température de 30° ± 0,1°C.

L'intervalle étudié était celui de 375 $cm^{-1}$ à 3650 $cm^{-1}$. Le montage de l'appareil et les conditions de travail ont été identiques pour tous les enregistrements.

Les fréquences apparues sont données dans les tableaux 2, 3, 4 et 5.

*Tableau 2*

**Les bandes d'absorption dans l'IR ($cm^{-1}$) de l'acide 5-nitrobarbiturique**

| | | | |
|---|---|---|---|
| 693 | i | 1 487 | i |
| 757 | m | 1 594 | ti |
| 794 | i | 1 664 | |
| 826 | i | 1 730 | |
| 856 | i | 2 712 | f |
| 1 152 | m | 2 781 | f |
| 1 220 | m | 2 854 | i |
| 1 260 | m | 3 034 | i |
| 1 300 | ti | 3 182 | m |
| 1 392 | ti | 3 390 | m |
| 1 430 | | | |
| 1 450 | | | |

f = faible
m = moyen
i = intense
ti = très intense

En général, il y a une structure semblable des complexes étudiés, ce que l'on constate en comparant les fréquences fondamentales des spectres enregistrés. L'étude du domaine de fréquences entre 1550—1800 $cm^{-1}$ permet de se rendre compte que la liaison acide-métal se trouve au carbone de la position 5 :

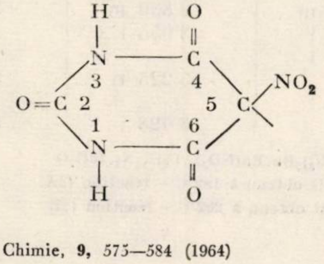


*Tableau 3*

**Les bandes d'absorption dans l'IR ($cm^{-1}$) du complexe $(C_4H_2O_5N_3)_3La(C_6H_{12}N_4)_4.28H_2O$ et des produits de déshydratation thermique**

| A | B | C |
|---|---|---|
| 695 i | 690 i | 694 i |
| 740 i | 735 i | 740 i |
| 756 m | 752 m | 756 m |
| 791 i | 788 i | 791 i |
| 818 f | 818 f | 818 f |
| 853 i | 853 i | 853 i |
| 1 072 f | 1 054 f | 1 067 f |
| 1 146 m | 1 145 m | 1 146 m |
| 1 278 ti | 1 280 ti | 1 280 ti |
| 1 370 ti | 1 370 ti | 1 370 ti |
| 1 482 f | 1 482 f | 1 482 f |
| 1 635<br>1 720 } ti | 1 640<br>1 720 } ti | 1 636<br>1 720 } ti |
| 2 854 i | 2 854 i | 2 854 i |
| 3 030 i | 3 030 i | 3 030 i |
| 3 218 i | 3 218 i | 3 218 i |
| — | 3 405 m | 3 405 m |
| 3 427 m | — | — |

A = $(C_4H_2O_5N_3)_3La(C_6H_{12}N_4)_4.28H_2O$

**B** = le produit obtenu à 165°C – réaction (1A)

C = le produit obtenu à 227°C – réaction (1B)

*Tableau 4*

**Les bandes d'absorption dans l'IR ($cm^{-1}$) du complexe $(C_4H_2O_5N_3)_2Ba.Ba(NO_3)_2.C_6H_{12}N_4.16H_2O$ et des produits de déshydratation thermique**

| A | B | C |
|---|---|---|
| 692 i | 692 i | 692 i |
| 755 m | — | — |
| 795 m | 792 ti | 792 i |
| — | 845 m | 845 m |
| 1 057 f | 1 057 f | 1 053 f |
| 1 117 f | — | — |
| 1 155 f | 1 145 ti | 1 145 ti |
| — | 1 260 ti | 1 260 m |
| 1 310 ti | 1 310 ti | 1 300 ti |
| 1 395 ti | 1 375 ti | 1 375 ti |
| 1 395 ti | — | — |
| — | 1 427 f | 1 425 f |
| 1 450 m | — | — |
| — | 1 480 i | 1 477 m |
| 1 660<br>1 723 } ti | 1 670<br>1 723 } ti | 1 665<br>1 723 } ti |
| 2 830 m | 2 830 m | 2 830 m |
| 3 038 i | 3 055 i | 3 058 i |
| 3 157 i | — | — |
| — | 3 225 ti | 3 210 i |
| 3 399 i | — | — |
| — | 3 428 i | 3 428 m |

A = $(C_4H_2O_5N_3)_2Ba.Ba(NO_3)_2.C_6H_{12}N_4.16H_2O$

**B** = le produit obtenu à 182°C – réaction (2A)

C = le produit obtenu à 252°C – réaction (2B)

*Tableau 5*

**Les bandes d'absorption dans l'IR ($cm^{-1}$) du complexe $[(C_4H_2O_5N_3)_3Ce]_2C_6H_{12}N_4.26H_2O$ et des produits de déshydratation thermique**

| A | B | C |
|---|---|---|
| 694 m | 696 i | 694 i |
| — | 708 m | — |
| 758 f | 758 m | 758 m |
| 792 m | 792 i | 792 i |
| 856 f | 861 f | 856 f |
| 1 150 m | 1 150 m | 1 150 m |
| 1 281 ti | 1 293 ti | 1 281 ti |
| 1 375 ti | 1 379 f | 1 375 ti |
| — | 1 408 ti | — |
| 1 440 f | 1 446 f | 1 444 f |
| — | 1 486 f | — |
| 1 630<br>1 722 } ti | 1 653<br>1 730 } ti | 1 640<br>1 726 } ti |
| 2 854 m | 2 850 i | 2 852 i |
| — | 3 005 ti | — |
| 3 027 m | — | 3 027 i |
| 3 216 i | — | 3 216 i |

A = $[(C_4H_2O_5N_3)_3Ce]_2C_6H_{12}N_4.26H_2O$
B = le produit obtenu à 182°C – réaction (3A)
C = le produit obtenu à 252°C – réaction (3B)

La fréquence de 1594 $cm^{-1}$, observée pour l'acide 5-nitrobarbiturique et que nous considérons comme étant due à une harmonique de la vibration de valence du groupe $NO_2$, ne s'observe plus ni pour les sels simples, ni pour les sels complexes étudiés.

Pour le complexe avec $Ba^{2+}$, l'ion $NO_3^-$ est mis en évidence dans ce domaine, ce qui est aussi en concordance avec les résultats des analyses chimiques.

Dans le domaine de 1390 $cm^{-1}$ se trouve la vibration de valence symétrique du groupe $NO_2$. Le déplacement de cette vibration vers des fréquences plus petites, dans le cas des complexes (1370–1375 $cm^{-1}$), peut être expliqué justement par la liaison au même carbone du métal complexant. Dans le domaine considéré, il apparaît aussi des vibrations de valence du groupement CO. De même, dans le cas des sels simples, comme aussi dans celui des sels complexes étudiés, on observe deux bandes autour de 1680 $cm^{-1}$ et 1755 $cm^{-1}$, bandes que nous attribuons aux groupements CO des positions 4 et 6 d'un côté et 2 d'un autre côté.

La fréquence du groupe CO des positions 4 et 6, que nous trouvons à 1630–1635 $cm^{-1}$, est déplacée dans le complexe par rapport à la valeur normale[3] 1710 $cm^{-1}$, ce qui est dû à l'influence de la substitution du groupement $NO_2$ de la position 5. La fréquence du groupement CO de la position 2 se trouve à 1720 $cm^{-1}$, n'étant plus dans la même mesure sous l'influence du substituant et de cette façon elle se situe dans un domaine où l'on observe d'habitude la présence du groupement CO dans des cycles à six termes.[4]

---

[3] L. J. BELLAMY, « Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution ». Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, 1955, p. 118.

Dans le domaine de 3000—3500 $cm^{-1}$, où apparaissent les fréquences des groupements CH, NH, $NH_2$ ainsi que les groupes OH, le spectre est couvert par un maximum d'absorption qui s'étend approximativement de 2500 à 3600 $cm^{-1}$, se superposant aux fréquences mentionnées. Dans ce domaine apparaît l'eau interstitielle, étant donné que les complexes étudiés [1] contiennent un grand nombre de molécules d'eau. Dans les spectres des combinaisons complexes étudiées, on observe pourtant, dans le domaine mentionné, les vibrations de valence des groupements $CH_2$ provenant de l'hexaméthylènetétramine. Dans les spectres des complexes apparaissent également les vibrations de déformation des groupes $CH_2$ de l'hexaméthylènetétramine — 1460 $cm^{-1}$ — qu'on étudie pour les complexes, autour de cette valeur, entre les limites de 1450—1489 $cm^{-1}$.

Entre 3300 $cm^{-1}$ et 3400 $cm^{-1}$ apparaît, pour tous les complexes étudiés, la vibration de valence du groupement NH.

## CONCLUSIONS

L'analyse thermodifférentielle a confirmé les hypothèses faites [1] au sujet du domaine de stabilité des complexes étudiés.

On a réalisé un dispositif commode pour l'exécution de l'analyse thermodifférentielle, qui permet de travailler sur de très petites quantités de substance ($10^{-2}$ g).

On a calculé, à partir des données des thermogrammes, l'ordre de réaction et l'énergie d'activation des sels complexes obtenus à la suite du traitement thermique. On a trouvé que les six réactions étudiées sont d'ordre un. Les valeurs de l'énergie d'activation sont du même ordre de grandeur pour tous les complexes, pour le même degré de déshydratation.

Les spectres infrarouges confirment l'hypothèse que dans les complexes étudiés, le métal est lié au carbone en position 5 et que l'hexaméthylènetétramine se fixe coordinativement au métal par la paire d'électrons non participants de l'azote tertiaire.

---

[4] R. N. JONES, V. Z. WILLIAMS, M. J. WHALEN et K. DOBRINER, *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 2024 (1948); R. N. JONES, P. HUMPHRIES et K. DOBRINER, *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 241 (1949); **72**, 956 (1950).

Revue Roumaine de Chimie, **9**, 585—599 (1964)

# DIE HYDRATATIONS- UND HYDROLYSEREAKTIONEN DER BARIUM- UND STRONTIUMALUMINATE MIT BINDEMITTELEIGENSCHAFTEN

AL. BRANISKI

Technische Hochschule Bukarest, Laboratorium für Chemische Technologie,
Str. Polizu 1, Bukarest

*Eingegangen am 15. Juni 1964*

Der Verfasser beschreibt das Herstellungsverfahren folgender Aluminate: $BaO.Al_2O_3$, $SrO.Al_2O_3$, $3BaO.Al_2O_3$ und $3SrO.Al_2O_3$ aus chemischreinen Rohstoffen, studiert ihre Hydratations- und Hydrolysereaktionen bei Zimmertemperatur, mit wenig bzw. viel Wasser und identifiziert die erhaltenen chemischen Verbindungen roentgenographisch. Er untersucht die Hydratationsentfaltung des Monobarium- Monostrontium- und Monokalziumaluminates, nach einstündiger, eintägiger und siebentägiger Hydratation, mittels Infrarotabsorptionsspektren und wertet die gedeuteten, erhaltenen Resultate für feuerfeste, aluminatische und silikatische Barium- und Strontiumzemente aus.

## 1. EINLEITUNG

Nach Toropow[1, 2] sind nur drei Bariumaluminate bekannt: das Tribariumaluminat, $3BaO.Al_2O_3$, das Monobariumaluminat, $BaO.Al_2O_3$ und das Bariumhexaaluminat, $BaO.6Al_2O_3$, wovon nur die zwei ersten Bindemittel-Eigenschaften aufweisen. Gleichzeitig existieren vier Strontiumaluminate: das Tristrontiumaluminat, $3SrO.Al_2O_3$, das Monostrontiumaluminat, $SrO.Al_2O_3$, das Strontiumdialuminat, $SrO.2Al_2O_3$ und das Strontiumhexaaluminat, $SrO.6Al_2O_3$, wovon ebenfalls nur die zwei ersten gute hydraulische Eigenschaften haben. Vor kurzem wurde von Massazza[3] ein fünftes Strontiumaluminat angekündet: das Tetrastrontiumaluminat, $4SrO.Al_2O_3$, das zwischen 1125 und 1660° beständig sein soll und von welchem noch sehr wenig bekannt ist. Seine Existenz wurde noch von keinen anderen Forschern bestätigt. Aus diesem Grunde wurden

---

[1] N. A. TOROPOW, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, **1**, 150 (1935).

[2] N. A. TOROPOW und F. J. GALAKHOW, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, **82**, 69 (1952).

[3] F. MASSAZZA, XVI$^e$ Congrès International de Chimie Pure et Appliquée. Mémoire présenté à la Section de Chimie Minérale, Paris, 155—160 (1957).

in vorliegender Arbeit nur folgende Aluminate studiert : das Monobariumaluminat und das Monostrontiumaluminat (Hauptklinkerbestandteile der feuerfesten, *aluminatischen* Barium- und Strontiumzemente), das Tribariumaluminat und das Tristrontiumaluminat (sekundäre Klinkerbestandteile der *silikatischen* Barium- und Strontiumzemente).

Die Hydrolysereaktionen des Monobariumaluminates wurden 1950 von Carlson, Chaconas und Wells[4] studiert und die Hydratation des Monokalziumaluminates und Monostrontiumaluminates 1957 von Carlson[5] untersucht.

Neulich wurden, von Budnikow und Saweljew,[6] die Einflüsse der Entwässerung des hydratisierten Monobariumaluminates auf die mechanischen Festigkeiten des Bariumtonerdezementes in feuerfesten Betonen untersucht und von Nadachowski[7] die Hydratation und Entwässerung des Monobariumhydroaluminates, als Bindemittel für chemischgebundene (ungebrannte) feuerfeste Erzeugnisse näher studiert.

## 2. EXPERIMENTELLER TEIL

### a. *Verwendete Rohstoffe*

Für die Herstellung, der in dieser Arbeit untersuchten Aluminate, wurden folgende chemischreinen Rohstoffe verwendet :

*Reine Tonerde*, $Al_2O_3$ (Aluminium oxydatum anhydricum) Merck-Darmstadt.

*Bariumkarbonat*, $BaCO_3$, Merck-Darmstadt.

*Strontiumkarbonat*, $SrCO_3$, Merck-Darmstadt.

*Bariumhydroxyd*, $Ba(OH)_2 . 8H_2O$, (Baryum oxydatum hydricum), Schering-Kahlbaum-Berlin.

*Strontiumhydroxyd*, $Sr(OH)_2 . 8H_2O$, (Strontium oxydatum hydricum) Schering-Kahlbaum-Berlin.

### b. *Herstellung des Monobariumaluminats*

Die Herstellung des Monobariumaluminats erfolgte sowohl aus Tonerde und Bariumkarbonat :

$$Al_2O_3 + BaCO_3 = BaO . Al_2O_3 + CO_2,$$

als auch aus Tonerde und Bariumhydroxyd :

$$Al_2O_3 + Ba(OH)_2 . 8H_2O = BaO . Al_2O_3 + 9H_2O.$$

1) *Herstellung des Monobariumaluminats aus Tonerde und Bariumkarbonat.* Die Differentialthermoanalyse des Bariumkarbonats (Erhitzung bis 1200° mit der Geschwindigkeit von 7°

---

[4] E. T. CARLSON, T. J. CHACONAS und L. S. WELLS, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **45**, 381 (1950).

[5] E. T. CARLSON, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **59**, 107 (1957).

[6] P. P. BUDNIKOW und V. G. SAWELJEW, *Silikaty*, 329 (1962).

[7] F. NADACHOWSKI, *Silicates Industriels*, **27**, 355 (1962).

pro Minute) zeigte die Existenz zweier endothermer Effekte : der erste (größere) bei etwa 815° und der zweite (kleinere) bei 970°. Wie aus der Fachliteratur bekannt ist,[8] entsprechen beide Effekte den polymorphen Umwandlungen des Bariumkarbonats : die erste Modifikation aus dem rhombischen System in das hexagonale und die zweite aus dem hexagonalen in das kubische System.

Zwischen 600 und 900° schwindet das Bariumkarbonat sehr. Etwas unter 1200° (1170 bis 1180°) schmilzt das Bariumkarbonat teilweise und entsäuert sich :

$$BaCO_3 \rightarrow BaO + CO_2$$

Praktisch soll aber die Entsäuerung des $BaCO_3$ bei höheren Temperaturen, über 1350°, erfolgen. Auch soll die Entsäuerung nicht, wie gewöhnlich, in Platintiegeln stattfinden, da diese vom Bariumkarbonat angegriffen werden (mit Bildung von Bariumplatinat). Es wird bei dieser Gelegenheit daran erinnert, daß das Platin, bei Erhitzung, durch alle Bariumverbindungen angegriffen wird. Die Entsäuerung des $BaCO_3$ erfolgte daher in Magnesiumoxydtiegeln, in Form kleiner Kügelchen. Die äußersten Kügelchen, die während des Brennens, durch chemische Reaktionen mit der Tiegelwand angegriffen wurden, sind von weiteren Untersuchungen ausgeschlossen und nur die unangegriffenen inneren Kügelchen verwendet.

Die Reaktion zwischen dem Bariumkarbonat und der Tonerde beginnt bei ca. 750°. Sie wurde röntgenographisch (Diffraktometerverfahren) festgestellt und zwar durch das Auftreten der sehr intensiven, für das Monobariumaluminat charakteristischen Hauptinterferenzen, mit *d* : 4,546 ; 3,162 ; 2,616, 2,237 und 2,010 Å, auf den Zählrohraufnahmen.

Bei 900° (fünfstündige Erhitzung bei dieser Maximaltemperatur) entstand ca. 20% $BaO.Al_2O_3$, bei 1100° (5 h) ca. 38%, bei 1300° (5 h) ca. 65%, bei 1450° (2 h) ca. 80% und hundertprozentiges $BaO.Al_2O_3$ entstand erst bei zweistündiger Erhitzung bei konstanter Maximaltemperatur von 1600°.

Wie schon seinerzeit gezeigt wurde,[9] ist die optimale Herstellungstemperatur des Monobariumaluminats, aus Tonerde und Bariumkarbonat 1600°. Die Herstellung des hier verwendeten Monobariumaluminats, $BaO.Al_2O_3$, Tribariumaluminats, $3BaO.Al_2O_3$, Monostrontiumaluminats, $SrO.Al_2O_3$ und Tristrontiumaluminats, $3SrO.Al_2O_3$, erfolgte, aus diesem Grunde, in einem Methangasofen, bei 1600 bis 1680°, mit einer zweistündigen Maximaltemperaturerhitzung.

2) *Herstellung des Monobariumaluminats aus Tonerde und Bariumhydroxyd.* Wegen der allmählichen Entwässerung, gefolgt von nachheriger Karbonatierung des Bariumhydroxyds, konnte die genaue Temperatur des Beginns der Reaktion zwischen Tonerde und Bariumhydroxyd nicht bestimmt werden. Es konnte nur festgestellt werden, daß sie unter 750° (Reaktion zwischen $BaCO_3$ und $Al_2O_3$) liegen muß.

Bei 1100° (5 h) entstand ca. 50% und bei 1450° (2 h) ca. 90% $BaO.Al_2O_3$. Wie auch aus $BaCO_3$, ist die Synthese des Monobariumaluminats nur bei 1600° (2 h) vollständig.

### *c. Herstellung des Tribariumaluminats*

Die Herstellung des Tribariumaluminats wurde nur aus Tonerde und Bariumkarbonat ausgeführt :

$Al_2O_3 + 3BaCO_3 = 3BaO.Al_2O_3 + 3CO_2$ und zwar durch Brennen bei 1630° (2 h), in einem Methangasofen. Der Beginn der Entstehung des Tribariumaluminats erfolgt bei 1000°, wie aus dem Auftreten der intensiven, für das Tribariumaluminat charakteristischen Hauptinterferenzen, mit $d$ : 4,122 ; 2,907 ; 2,376 und 2,051 Å, röntgenographisch festgestellt wurde.

---

[8] E. K. KELER und V. B. GLUSCHKOWA, *Zhur. neorg. Khim.*, **10**, 2283 (1956).

[9] AL. BRANISKI, *Studii şi cercetări Metalurg. Acad. R.P.R.*, **2**, 219 (1961) ; *Zement-Kalk-Gips*, **1**, 17 (1961) ; *Revue des Matériaux*, Paris, 142 (1962).

Zuerst bildet sich bei etwa 850° Monobariumaluminat (charakteristische Interferenzen $d$ : 4,546 ; 3,162 und 2,616 Å) und erst später (bei 1000°) beginnt, in sehr kleiner Menge, die Bildung des Tribariumaluminats.

Bei 1300° (5 h) entstand ca. 25 % $3BaO.Al_2O_3$, bei 1450° (2 h) etwa 50 % und 100 % $3BaO.Al_2O_3$ (vollständige Umwandlung) erst bei 1630° (2 h), der optimalen Brenntemperatur des Tribariumaluminats.[9]

## d. *Herstellung des Monostrontiumaluminats*

Die Herstellung des Monostrontiumaluminats erfolgte aus Tonerde und Strontiumkarbonat :

$$Al_2O_3 + SrCO_3 = SrO.Al_2O_3 + CO_2$$

und Tonerde und Strontiumhydroxyd :

$$Al_2O_3 + Sr(OH)_2.8H_2O = SrO.Al_2O_3 + 9H_2O,$$

durch Brennen in einem Methangasofen bei 1650°, der optimalen Brenntemperatur. [9]

Verwendet man für diese Synthese Strontiumhydroxyd, so stößt man, bei der Bestimmung der Temperatur des Beginns der Reaktion mit der Tonerde, auf dieselben Schwierigkeiten wie bei der Verwendung des Bariumhydroxyds.

In beiden Fällen erfolgen die Reaktionen etwas langsamer als die Reaktionen mit Bariumkarbonat und Bariumhydroxyd.

Die Reaktion zwischen Strontiumkarbonat und Tonerde beginnt bei etwa 800°. Bei 900° (5 h) ist sie noch sehr unbedeutend, bei 1100° entsteht nur 25% $SrO.Al_2O_3$, bei 1300° ca. 45%, bei 1450° (2 h) ca. 75 % und bei 1650° (2 h) 100 % $SrO.Al_2O_3$ (vollständige Umwandlung).

Die Differentialthermoanalyse des Strontiumkarbonats (Erhitzung bis 1200° mit der Geschwindigkeit von 7° pro Minute) zeigte die Existenz einer einzigen polymorphen Umwandlung (endothermer Effekt) bei 925°. Hier wandelt sich das Strontiumkarbonat polymorph, aus dem orthorhombischen in das hexagonale System um, wie Gluschkowa und Keler [10] gezeigt haben.

Die Entsäuerung des $SrCO_3$ beginnt bei 1000°, ist bei 1100° sehr aktiv und bei 1200° beendet. Die Bildung des Monostrontiumaluminats erfolgt aber, mit einer annehmbaren Geschwindigkeit, erst nach der Entsäuerung des Strontiumkarbonats.

## e. *Herstellung des Tristrontiumaluminats*

Die Herstellung des Tristrontiumaluminats erfolgte aus Tonerde und Strontiumkarbonat :

$$Al_2O_3 + 3SrCO_3 = 3SrO.Al_2O_3 + 3CO_2,$$

durch Brennen bei 1680° (2 h) in einem Methangasofen. Das Herstellungsverfahren des Tristrontiumaluminats ist langwieriger als dasjenige des Tribariumaluminats.

Der Beginn der Bildung des Tristrontiumaluminats erfolgt erst bei 1100°, nachdem sich vorerst, bei ca. 900°, das Monostrontiumaluminat gebildet hat. Bei 1450° (2 h) bildet sich nur etwa 35 % $3SrO.Al_2O_3$ und die Umwandlung ist hundertprozentig (100 % $3SrO.Al_2O_3$) erst bei 1680°, der optimalen Brenntemperatur des Tristrontiumaluminats, wie schon in einer früheren Arbeit [9] gezeigt wurde.

---

[10] V. B. **GLUSCHKOWA** und E. K. **KELER**, *Zhur. priklad. Khim.*, **30**, 517 (1957).

Die Brennkurven aller, in dieser Arbeit untersuchten Barium- und Strontiumaluminate wurden hier nicht mehr wiedergegeben, da sie alle ähnlich und für diese Herstellungsverfahren ohne Interesse sind. Es folgen daher nur einige kurzgefaßte Angaben über die Brände im Methangasofen. Die Brenndauer, bei einer zweistündigen Erhitzung auf konstanter Maximaltemperatur, war 7 bis 8 Stunden, wovon 5 bis 6 Stunden Aufheizung auf die Maximaltemperatur.

Die Abkühlung (ohne Türöffnung) dauerte 17 bis 18 Stunden.

Die Aufheizung erfolgte stetig folgendermaßen:

| *Temperatur in °C* | *Brenndauer* | |
|---|---|---|
| | Stunden | Minuten |
| 500 | 1 | 10–30 |
| 1000 | 2 | 15–45 |
| 1300 | 3 | 15–55 |
| 1400 | 4 | 0–30 |
| 1500 | 4 | 30–55 |
| 1600 | 5 | 0–25 |
| 1650 | 5 | 20–40 |
| 1680 | 6 | 00–05 |

Einstellung des Brennens nach 7 bis 8 Stunden, nach zweistündigem Brennen auf konstanter Maximaltemperatur.

## *f. Hydratation und Hydrolyse des Monobariumaluminats*

Das Monobariumaluminat ist ein weißes Pulver, das aus sehr kleinen hexagonalen Kristallen besteht. Seine Dichte beträgt 4,18 g/cm$^3$. Es ist wasserlöslich und schmilzt erst bei 1830°.

Die Wasserlöslichkeit des Monobariumaluminats im destillierten Wasser wurde bestimmt. Sie ist ziemlich groß und wächst mit der Temperaturerhöhung wie folgt:

Wasserlöslichkeit bei 20° 1,278 g pro Liter
Wasserlöslichkeit bei 50° 1,751 g pro Liter
Wasserlöslichkeit bei 70° 2,006 g pro Liter

Gleichzeitig mit der Auflösung des Monobariumaluminats im Wasser erfolgt auch die Hydratation, begleitet von der Hydrolyse des Überschusses.

Aus Monobariumaluminat-Lösungen fällt sofort mit verdünnter Schwefelsäure ein schwerer Niederschlag von Bariumsulfat aus und mit Ammoniak, nach einiger Zeit, Aluminiumhydroxyd, $Al(OH)_3$, als gelartiger, weißer, fast durchsichtiger Niederschlag.

Die Hydratation des Monobariumaluminats konnte mit Hilfe des Elektronenmikroskops nicht untersucht werden, da die Resultate durch die Karbonatierung der Hydratationsprodukte immer wieder verfälscht wurden. Die Untersuchung dieses Phänomens gelang aber ausgezeichnet mit einem vollautomatischen Infrarotabsorptionsspektralphotometer.

Die Hydratationsvorgänge der Zementbestandteile (Aluminate, Silikate und Ferrite) wurden bis vor kurzem nur *indirekt*, auf dem Wege der Entwässerung, mit Hilfe der Thermowaage und Differentialthermoanalyse, geprüft. In vorliegender Arbeit werden die Hydratationserscheinungen der Erdalkalialuminate *direkt*, auf Grund der Änderungen der interatomischen Bindungsverhältnisse in den Molekülen (Strukturänderungen) mit Hilfe der Infrarotabsorptionsspektralphotometrie untersucht.

Die Methode der Registrierung, Deutung und Auswertung von Infrarotabsorptionsspektren ist für die Zementchemie ein ganz neues Verfahren, obwohl die analytische Bedeutung des Verhaltens der organischen Verbindungen gegenüber infraroter Strahlung schon seit über fünf Jahrzehnten erkannt worden ist und zu der heute in der organischen Chemie allgemein verwendeten Methode geführt hat.

Da bei der Hydratation von chemischen Verbindungen immer auch Änderungen in den interatomischen Bindungsverhältnissen und allgemein Strukturänderungen in den Molekülen auftreten, wurde der Hydratationsvorgang der Monoerdalkalialuminate (Ca, Sr und Ba) in dieser Arbeit auch aus den Infrarotabsorptionsspektraluntersuchungen abgeleitet.

Mit Hilfe der *charakteristischen* Infrarotabsorptionsspektren konnten das Monobariumaluminat, das Monostrontiumaluminat und das Monokalziumaluminat identifiziert und von einander unterschieden, wie auch ihre Hydratationsvorgänge leicht verfolgt werden.

Die Monoerdalkalialuminate haben im allgemeinen Absorptionsschwingungen unterhalb 900 cm$^{-1}$, wenn im Gitter keine OH-Gruppen oder Wassermoleküle vorhanden sind und keine Karbonatierung stattgefunden hat. Dies ist aber praktisch nicht zu erreichen, da die Erdalkalialuminate begierig Wasserdampf und Kohlensäure aus der Luft aufnehmen.

Die OH-Valenzschwingungsbanden registriert man bei diesen Aluminaten (siehe Bild 1, Bild 2 und Bild 3) zwischen 3400 und 3700 cm$^{-1}$, die HOH-Deformationsbanden zwischen 1640 und 1650 cm$^{-1}$ und die $CO_3$-Valenzschwingungsbanden zwischen 1430 und 1470 cm$^{-1}$.

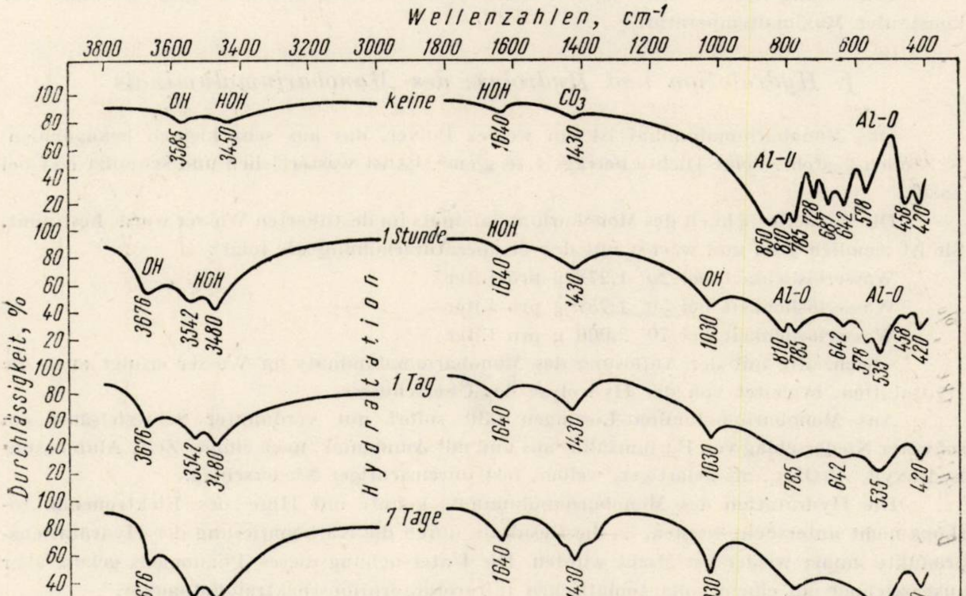


Bild 1. — Infrarotabsorptionsspektrogramme des Monokalziumaluminats, $CaO.Al_2O_3$.

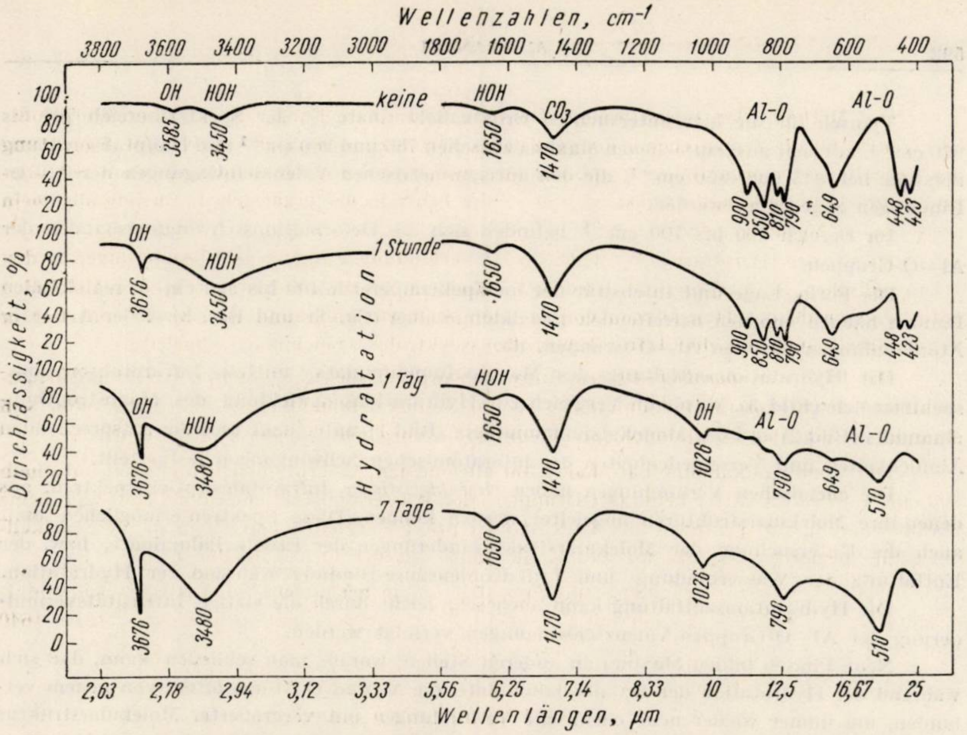


Bild 2. — Infrarotabsorptionsspektrogramme des Monostrontiumaluminats, $SrO.Al_2O_3$.

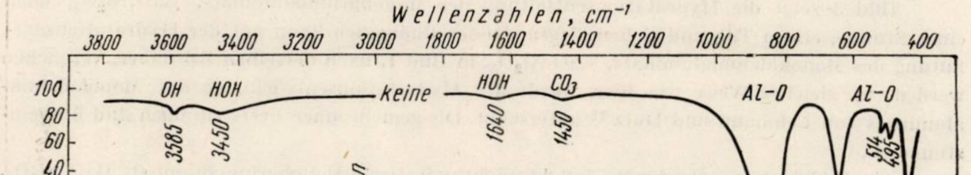


Bild 3. — Infrarotabsorptionsspektrogramme des Monobariumaluminats, $BaO.Al_2O_3$.

Typisch für die hier untersuchten Erdalkalialuminate ist der Spektralbereich 700 bis 900 cm$^{-1}$, mit sehr ausgesprochenen Maxima zwischen 785 und 900 cm$^{-1}$ und Hauptabsorptionsmaxima bei 845 oder 850 cm$^{-1}$, die den antisymmetrischen Valenzschwingungen der Al—O-Bindungen zugeordnet werden.

Im Bereich 400 bis 700 cm$^{-1}$ befinden sich die Deformationsschwingungsbanden der Al—O-Gruppen.

Die Form, Lage und Intensität der im Spektralbereich 400 bis 900 cm$^{-1}$ registrierten Banden hängen von den betreffenden Erdalkalimetallen (Ca, Sr und Ba), bzw. der Art ihrer Atombindungen mit den Al—O-Gruppen, ab.

Die Hydratationsentfaltung des Monobariumaluminats, mittels Infrarotabsorptionsspektrometrie (Bild 3), wurde im Vergleich zur Hydratationsentwicklung des Monostrontiumaluminats (Bild 2) und des Monokalziumaluminats (Bild 1) untersucht und die entsprechenden Ähnlichkeiten und Verschiedenheiten der interatomischen Schwingungen festgestellt.

Die chemischen Verbindungen haben *charakteristische* Infrarotabsorptionsspektren, aus denen ihre Molekularstrukturen abgeleitet werden können. Diese Spektren ermöglichen somit auch die Untersuchung der Molekularstrukturänderungen der Erdalkalialuminate, bzw. der Entfaltung der Wasserbindung und Luft-Kohlensäure-Bindung während der Hydratation.

Die Hydratationsentfaltung kann auch sehr leicht durch die stetige Intensitätsverminderung der Al—O-Gruppen-Valenzschwingungen verfolgt werden.

Neue Phasen bilden Maxima an anderen Stellen, woraus man schließen kann, daß sich während der Hydratation der Erdalkalialuminate, die Al- und O-Atome öfters von neuem verbinden, um immer wieder neue chemische Verbindungen mit vergrößerter Molekularstruktur zu gestalten.

Bild 3 zeigt die Hydratationsentfaltung des Monobariumaluminats, $BaO.Al_2O_3$, nach einer Stunde, einem Tag und sieben Tagen. Dieses Phänomen kann mit der Hydratationsentfaltung des Monokalziumaluminats, $CaO.Al_2O_3$, in Bild 1, nach derselben Zeitdauer, verglichen werden. In gleicher Weise wie hier, wurde die Hydratationsentwicklung des Monokalziumaluminats von Lehmann und Dutz [11] untersucht. Die gemeinsamen Feststellungen sind übereinstimmend.

Aus Bild 3 ist zu entnehmen, daß das nichthydratierte Monobariumaluminat, $BaO.Al_2O_3$, trotz allen Vorsichtsmaßnahmen eine kleine Beschädigung erlitten hat: Aufnahme von Wasserdampf und Kohlensäure aus der Luft. Dies beweisen die Valenzschwingungsbanden der freien OH-Gruppen bei 3585 cm$^{-1}$ und der als $H_2O$ gebundenen OH-Gruppen bei 3450 cm$^{-1}$, die Deformationsschwingungsbanden der gebundenen OH-Gruppen bei 1640 cm$^{-1}$ und die Valenzschwingungsbanden der $CO_3$-Gruppen bei 1450 cm$^{-1}$.

Bild 3 zeigt ferner Valenzschwingungsbanden der Al—O-Gruppen bei 885, 845 und 814 cm$^{-1}$ und Deformationsschwingungsbanden der Al—O-Gruppen bei 642, 514, 495 und 432 cm$^{-1}$.

Aus Bild 1 ist zu sehen, daß das nichthydratierte Monokalziumaluminat, $CaO.Al_2O_3$, eine dem Monobariumaluminat sehr ähnliche Molekularstruktur aufweist, denn die Valenzschwingungsbanden der freien OH-Gruppen sind ebenfalls bei 3585 cm$^{-1}$, der gebundenen OH-Gruppen ebenfalls bei 3450 cm$^{-1}$, die Deformationsschwingungsbande der gebundenen OH-Gruppen ebenfalls bei 1640 cm$^{-1}$.

Die Valenzschwingungsbande der $CO_3$-Gruppen liegt bei 1430 cm$^{-1}$ anstatt bei 1450 cm$^{-1}$. Die Valenzschwingungsbanden der Al—O-Gruppen sind zahlreicher und bei etwas kleineren Wellenzahlen: 850, 810, 785 und 728 cm$^{-1}$ und die Deformationsschwingungsbanden der Al—O-Gruppen sind ebenfalls zahlreicher und bei etwas verschiedenen Wellenzahlen : 687, 642, 578, 458 und 420 $cm^{-1}$.

---

[11] H. LEHMANN und H. DUTZ, Chemistry of Cement, Proceedings of the Fourth International Symposium, Washington, 1960, Monograph 43, Bd. I, S. 513.

Die Hydratationsentfaltung des Monobariumaluminats zeigt Bild 3. Die Intensitäten der Bande 3585, als auch der Banden 3450 und 1640 $cm^{-1}$ wachsen stetig nach einstündiger, eintägiger und siebentägiger Hydratation. Sie sind bedeutend nach einem Tag und noch bedeutender nach sieben Tagen.

Gleichzeitig mit der Hydratationsentfaltung erfolgt auch eine Karbonatierungsentwicklung. Diese ist aus Bande 1450 $cm^{-1}$ ersichtlich. Die Karbonatierung ist nach 7 Tagen schon sehr fortgeschritten.

Die Intensitäten der Valenz- und Deformationsschwingungsbanden der Al—O-Gruppen nehmen allmählich nach einer Stunde und einem Tag ab und verschwinden vollständig nach 7 Tagen. An ihrer Stelle erscheinen zwei neue Banden bei 700 und 550 $cm^{-1}$, was auf eine gänzliche Änderung der Molekularstruktur schließen läßt.

Wenn man Bild 1 mit Bild 3 vergleicht, so sieht man, daß während die Hydratationsgeschwindigkeit des Monokalziumaluminats größer ist als diejenige des Monobariumaluminats, die Karbonatierungsgeschwindigkeit des Monobariumaluminats viel größer ist als diejenige des Monokalziumaluminats.

Es folgt ferner, daß die Molekularstruktur der Hydratationsprodukte nach 7 Tagen verschieden ist, denn während beim $BaO.Al_2O_3$ die Anfangsschwingungsbanden der Al—O-Gruppen verschwunden und neue Banden aufgetreten sind, sind beim $CaO.Al_2O_3$ keine neue Al—O-Gruppenbanden aufgetreten, sondern es verschwanden nur teilweise einige Banden, mit Ausnahme der Banden 785, 535 und 420 $cm^{-1}$.

Daß die Molekularstruktur der Hydratationsprodukte nach 7 Tagen verändert ist, folgt auch aus den Banden 3585 und 3450 $cm^{-1}$ für $BaO.Al_2O_3$, deren Intensitäten zunehmen, aber deren Wellenzahlen unverändert bleiben, während für $CaO.Al_2O_3$ die Banden 3585 und 3450 $cm^{-1}$ in die Banden 3676 und 3480 übergehen und nach einstündiger Hydratation eine neue Bande bei 3542 $cm^{-1}$ auftritt.

Die Hydratation der Aluminate $BaO.Al_2O_3$ und $CaO.Al_2O_3$ ist in der Tat verschieden.

Die Hydratationsreaktionen des Monobariumaluminats sind :

1) bei Zimmertemperatur und mit *viel* Wasser, *in erster Linie* :

$$3[BaO.Al_2O_3] + 12H_2O = 3BaO.Al_2O_3.6H_2O + 2[Al_2O_3.3H_2O]$$

und *in zweiter Linie*, mit der Kohlensäure aus der Luft :

$$3[BaO.Al_2O_3] + CO_2 + 13H_2O = BaO.Al_2O_3.6H_2O + BaCO_3 + Ba(OH)_2 + 2[Al_2O_3.3H_2O]$$

2) bei Zimmertemperatur und mit *wenig* Wasser, *in erster Linie* :

$$BaO.Al_2O_3 + 6H_2O = BaO.Al_2O_3.6H_2O$$

und *in zweiter Linie*, mit der Kohlensäure aus der Luft :

$$BaO.Al_2O_3 + 7H_2O = BaO.Al_2O_3.7H_2O \text{ und}$$
$$2(BaO.Al_2O_3) + CO_2 + 7H_2O = BaCO_3 + Ba(OH)_2 + 2(Al_2O_3.3H_2O).$$

Bei höherer Temperatur sind die Hydratationsreaktionen von den vorhergezeigten verschieden und von der Bildung anderer End- und Zwischen-Hydratationsverbindungen wie : $BaO.Al_2O_3.4H_2O$ und $2BaO.Al_2O_3.5H_2O$ begleitet.

Beim Monokalziumaluminat sind die Zwischen-Hydratationsverbindungen viel beständiger.

Es bilden sich, bei Zimmertemperatur, mehrere Arten von Verbindungen, die von denjenigen des Bariums verschieden sind. So : $3CaO.Al_2O_3.6H_2O$ und metastabile Verbindungen wie $2CaO.Al_2O_3.8H_2O$ und $4CaO.Al_2O_3.13H_2O$, möglicherweise auch die Verbindung

$3CaO.Al_2O_3.12H_2O$ oder Verbindungen mit 18 bis 21 $H_2O$. Alle diese Verbindungen kristallisieren stabförmig. Sie wurden alle röntgenographisch identifiziert, mittels ihren Interferenzen größter Intensitäten :

$3CaO.Al_2O_3.6H_2O$ : d 2,815 ; 2,297, 2,040 Å

$2CaO.Al_2O_3.8H_2O$ : d 10,590 ; 5,310, 2,875 Å

$4CaO.Al_2O_3.13H_2O$ : d 8,214 ; 4,092 ; 3,896 ; 2,880 ; 2,452 ; 2,235 ; 1,675 Å.

Während die *Hydratation* nichts anderes als eine Einführung oder Einbauung von Wassermolekülen in die bestehenden Moleküle ist, ist die *Hydrolyse* eine, durch das Wasser hervorgerufene Zerlegung der vorhandenen Moleküle. Die Hydrolyse des Monobariumaluminats ist somit seine Zerlegung in Bariumhydroxyd und Tonerdehydrat, als Gibbsit, $Al_2O_3.3H_2O$, oder Diaspor bzw. Bayerit, $Al_2O_3.H_2O$.

Die Hydrolyse des Monobariumaluminats wurde mit wechselnden Mengen Wasser und automatischer Mischung, in Ein-Liter-Flaschen ausgeführt. Die Dauer der Hydrolyse war verschieden. Sie wurde von pH-Bestimmungen und chemischen Analysen und in einigen Fällen auch von röntgenographischen Untersuchungen gefolgt. Die verschiedenen Niederschläge wurden jeweils auch mikroskopisch untersucht.

Nach 45 Minuten war die Hydrolyse des Monobariumaluminats, $BaO.Al_2O_3$ in Wasserüberschuß oder ununterbrochen erneuter Wasserzufuhr stets *vollständig* und *unvollständig* in kleineren Wassermengen.

Die Hydrolysegeschwindigkeit des Tribariumaluminats hat sich als viel schneller herausgestellt als die Hydrolysegeschwindigkeit des Monobariumaluminats.

Die Zunahme der Hydrolysegeschwindigkeit mit der Basizität des Aluminats wurde auch bei den hier untersuchten Strontium- und Kalziumaluminaten festgestellt.

Die Hydrolyse des Monobariumaluminats wurde ferner in Bariumhydroxydlösung von 0.1 g BaO pro Liter, gesättigter Bariumhydroxydlösung und Kieselsäurelösung (Kieselsäuresol) untersucht.

Wie auf röntgenographischem Wege (Interferenzen größter Intensität bei d 4,830 und 4,345 Å) festzustellen war, bildeten sich Bariumhydroxyd und Gibbsit, $Al_2O_3.3H_2O$, bei vollständiger Hydrolyse in Wasserüberschuß.

In Lösungen von 0,1 g BaO pro Liter und gesättigter Bariumhydroxydlösung, nimmt das Monobariumaluminat $Ba(OH)_2$ auf und geht in die beständige Verbindung $3BaO.Al_2O_3.6H_2O$ über, in Lösungen von 0,1 g BaO pro Liter langsam, dafür aber schnell in gesättigter Bariumhydroxydlösung.

In Kieselsäurelösung hydrolisiert das Monobariumaluminat anfangs sehr wenig. Bald erfolgt diese Hydrolyse überhaupt nicht mehr, da sie sich, wegen der Bildung des Monobariumhydrosilikats, blockiert.

Die Hydratationswärme des Monobariumaluminats ist sehr groß, jedoch kleiner als diejenige des Tribariumaluminats. Sie wurde aber nicht kalorimetrisch bestimmt.

### *g. Hydratation und Hydrolyse des Tribariumaluminats*

Das Tribariumaluminat, $3BaO.Al_2O_3$, ist weiß und wasserlöslich. Bei Zimmertemperatur löst sich etwa 16,5 g pro Liter auf. Seine Dichte ist 4,62 g/cm$^3$. Es kristallisiert im kubischen System und hydratiert sich bzw. hydrolysiert sehr leicht. Die Hydratationsprodukte des Tribariumaluminats ziehen sich beim Trocknen sehr stark zusammen.

Das beständige Hydratationsprodukt, mit wenig Wasser, ist dasjenige mit 6 Wassermolekülen :

$$3BaO.Al_2O_3 + 6H_2O = 3BaO.Al_2O_3.6H_2O$$

Mit Wasserüberschuß erfolgt zuerst die Lösung und dann die Hydrolyse des Tribariumaluminats :

$$3BaO.Al_2O_3 + 6H_2O = 3Ba(OH)_2 + Al_2O_3.3H_2O,$$

mit Bildung von Gibbsit, wie röntgenographisch festzustellen ist.

Die Hydrolysegeschwindigkeit in Wasser ist sehr groß, wie die pH-Messungen zeigen. Die prozentige Hydratation des Tribariumaluminats nach verschiedener Zeitdauer ist :

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Nach | 30 Sekunden | Hydratation | von | 45,2 % | $3BaO.Al_2O_3$ |
| ,, | 1 Minute | ,, | ,, | 63,7 % | ,, |
| ,, | 10 Minuten | ,, | ,, | 91,4 % | ,, |
| ,, | 20 ,, | ,, | ,, | 96,3 % | ,, |
| ,, | 30 ,, | ,, | ,, | 98,2 % | ,, |
| ,, | 60 ,, | ,, | ,, | 99,2 % | ,, |

In gesättigter Bariumhydroxydlösung nimmt das Tribariumaluminat langsam Bariumhydroxyd, $Ba(OH)_2$, auf und geht in $4BaO.Al_2O_3.xH_2O$ über.

## *h. Hydratation und Hydrolyse des Monostrontiumaluminats*

Mit wenig Wasser bildet das Monostrontiumaluminat, $SrO.Al_2O_3$, eine sehr plastische Masse, mit relativ kurzer Bindezeit (Anfang der Bindung nach 31 Minuten, Ende der Bindung nach weiteren 12 Minuten). Das Monostrontiumaluminat ist somit ein Schnellbinder.

Die Hydratation des Monostrontiumaluminats bei Zimmertemperatur mit viel Wasser verläuft, *in erster Linie*, nach 24 Stunden, mit Gibbsit-Bildung :

$$3(SrO.Al_2O_3) + 12H_2O = 3SrO.Al_2O_3.6H_2O + 2(Al_2O_3 \cdot 3H_2O)$$

und *in zweiter Linie*, bei Anwesenheit der Kohlensäure aus der Luft mit Bayerit-Bildung :

$$2(SrO.Al_2O_3) + nH_2O + CO_2 = SrO.Al_2O_3.(n - 1)H_2O + SrCO_3 + Al_2O_3.H_2O$$

Die Hydratation des Monostrontiumaluminats bei Zimmertemperatur, mit wenig Wasser (als Paste), verläuft *in erster Linie*, nach 24 Stunden, mit Bildung von bipyramidalen, hexagonalen Strontiumhydroaluminat-Prismen :

$$SrO.Al_2O_3 + nH_2O = SrO.Al_2O_3.nH_2O$$

und *in zweiter Linie*, bei Anwesenheit der Kohlensäure aus der Luft, mit Bayerit-Bildung :

$$4(SrO.Al_2O_3) + 9H_2O + CO_2 = 3SrO.Al_2O_3.6H_2O + SrCO_3 + 3(Al_2O_3.H_2O)$$

Der Bayerit unterscheidet sich vom Gibbsit röntgenographisch folgendermaßen : d 4,820 und 2,225 Å, anstatt d 4,830 und 4,346 Å.

Ebenfalls röntgenographisch wurde auch das Monostrontiumhydroaluminat, $SrO.Al_2O_3.nH_2O$, identifiziert. Seine sehr intensiven Hauptinterferenzen waren : d 14,65 ; 7,27 ; 3,64 und 2,61 Å. Es kristallisiert ebenfalls stabförmig, zersetzt sich mit der Zeit und bildet dann Gibbsit, $Al_2O_3.3H_2O$ und $3SrO.Al_2O_3.6H_2O$.

Die röntgenographische Untersuchung des Monostrontiumaluminats zeigt eine große Ähnlichkeit in der Molekularstruktur mit dem Monokalziumaluminat. Dies wurde ebenfalls mit Hilfe infrarotspektrometrischer Untersuchungen festgestellt.

Das Monostrontiumaluminat, $SrO.Al_2O_3$ schmilzt über 1850° und ist ein weißes kristallinisches Pulver, das sich mit Wasser in eine kristallinische (stabförmig kristallisierende) Masse umwandelt, das Monostrontiumhydroaluminat : $SrO.Al_2O_3.nH_2O$.

Die Hydratation des Monostrontiumaluminats, wie auch des Monobarium- und Monokalziumaluminats, wurde mit Hilfe eines vollautomatischen Infrarotabsorptionsspektralphoto_meters UR 10 VEB, Carl Zeiss, Jena untersucht.

Das feinpulvrige Monostrontiumaluminat wurde vor und nach erfolgter Hydratation, erst eine Viertelstunde im Trockenschrank, bei 105° getrocknet und dann unter Druck, mit Kaliumbromid zu durchsichtigen Preßlingen verformt. Diese wurden nun in das Spektralphotometer eingebracht und geprüft *.

Die Spektrogramme des Bildes 2 zeigen die Hydratationsentfaltung des Monostrontiumaluminats, $SrO.Al_2O_3$, nach einer Stunde, einem Tag und sieben Tagen.

Es ist festzustellen, daß schon vor der Einführung in das Spektralphotometer das nichthydratierte Monostrontiumaluminat eine kleine Beschädigung erlitten hat : die Anwesenheit der Valenzschwingungsbanden der OH-Gruppen bei 3585 und 3450 $cm^{-1}$ und die $CO_3$-Valenzschwingungsbanden bei 1470 $cm^{-1}$. Anwesend sind ferner die Deformationsschwingungsbanden der als HOH gebundenen OH-Gruppen bei 1650 $cm^{-1}$. Die Karbonatierung ist fortgeschrittener als beim Monokalziumaluminat und sogar beim Monobariumaluminat.

Die Valenzschwingungsbanden der Al—O-Gruppen sind von denjenigen des Monokalziumaluminats und Monobariumaluminats etwas verschieden. Sie befinden sich bei 900, 850, 810 und 790 $cm^{-1}$. Ebenfalls etwas verschieden von denjenigen des entsprechenden Kalzium- und Bariumaluminats sind die Deformationsschwingungsbanden der Al—O-Gruppen, die jetzt bei 649, 448 und 423 $cm^{-1}$ auftreten.

Die Entwicklung der Hydratation des Monostrontiumaluminats ist aus dem Vergleich der Kurven des Bildes 2 ersichtlich.

Die Bande 3585 wandert schon nach einstündiger Hydratation nach 3676 $cm^{-1}$ und die Bande 3450 nach eintägiger Hydratation nach 3480 $cm^{-1}$. Die Intensitäten der Banden 3676 und 3480 nehmen nach 1 Tag und 7 Tagen stetig zu, etwas weniger die Intensität der Deformationsschwingungsbande der gebundenen OH-Gruppen bei 1650 $cm^{-1}$. Gleichzeitig mit der Hydratationsentwicklung findet auch eine Karbonatierungsentfaltung statt. Dies ist aus Bande 1470 $cm^{-1}$ ersichtlich.

Die Karbonatierung ist nach siebentägiger Hydratation sehr fortgeschritten, fortgeschrittener als beim Monobariumaluminat.

Die Intensität der Valenzschwingungsbanden und Deformationsschwingungsbanden der Al—O-Gruppen nehmen allmählich, nach 1 Tag und 7 Tagen, ab und erreichen den Nullwert. Eine Ausnahme macht nur die Bande 649, die nach eintägiger Hydratation den Nullwert noch nicht erreicht hat.

An Stelle der Anfangs-Valenz- und Aufgangs-Deformationsschwingungsbanden erscheinen zwei neue Banden und zwar eine Deformationsschwingungsbande der OH-Gruppen bei 1026 und eine Deformationsschwingungsbande der Al—O-Gruppen bei 510 $cm^{-1}$. Die Intensität dieser zwei Banden wächst mit der Hydratationsentfaltung. Dies beweist, daß hier eine wesentliche, molekulare Strukturänderung stattgefunden hat.

Das Monostrontiumaluminat bildet, wie das Monokalziumaluminat, bei der Hydratation, freie OH-Gruppen (3676 $cm^{-1}$) in größerer Menge als das Monobariumaluminat (3585 $cm^{-1}$).

---

* Die hier gedeuteten Infrarotspektren der Erdalkalialuminate wurden von Dipl.-Ing. Mihail I. Elian ausgeführt, welchem ich auch auf diesem Wege meinen besten Dank ausdrücke.

Alle drei Monoerdalkalialuminate bilden bei der Hydratation als Wasser gebundene OH-Gruppen (3542, 3480 und 3450 $cm^{-1}$) in sehr großer Menge. Beim Vergleich von Bild 1, Bild 2 und Bild 3 stellt man fest, daß die schnellste Karbonatierungsentfaltung das Monostrontiumaluminat (1470 $cm^{-1}$) aufweist. Eine etwas weniger schnelle Karbonatierungsentfaltung weist das Monobariumaluminat und eine verhältnismäßig langsame Karbonatierungsentwicklung das Monokalziumaluminat (1430 $cm^{-1}$) auf.

Während die Hydratationsgeschwindigkeiten der Monoerdalkalialuminate vom $BaO.Al_2O_3$ zum $CaO.Al_2O_3$ folgendermaßen zunehmen : $BaO.Al_2O_3 < SrO.Al_2O_3 < CaO.Al_2O_3$' wachsen ihre Karbonatierungsgeschwindigkeiten in dieser Reihenfolge :

$$CaO.Al_2O_3 < BaO.Al_2O_3 < SrO.Al_2O_3.$$

Die Hydrolyse des Monostrontiumaluminats ist *vollständig*, in Wasserüberschuß oder bei ununterbrochener Wassererneuerung, erst nach 5 Stunden, d.h. viel später als beim Monobariumaluminat (45 Minuten) und *unvollständig* mit kleineren Wassermengen. Bei vollständiger Hydrolyse bilden sich Strontiumhydroxyd und Gibbsit, $Al_2O_3.3H_2O$, wie röntgenographisch, durch den Auftritt der charakteristischen Linien großer Intensität : d 4,830 und 4,345 Å, festgestellt wurde.

In gesättigter Strontiumhydroxydlösung nimmt das Monostrontiumaluminat $Sr(OH)_2$ auf und verwandelt sich in die beständige Verbindung $3SrO.Al_2O_3.6H_2O$, welche wenig löslich in kaltem Wasser ist und sich, nach längerem Berühren mit einem Wasserüberschuß, leicht hydrolysiert.

Die Hydratationswärme des Monostrontiumaluminats ist groß, aber kleiner als diejenige des Monobariumaluminats. Dies wurde festgestellt ohne eine besondere Hydratationswärmebestimmung auszuführen.

## i. *Hydratation und Hydrolyse des Tristrontiumaluminats*

Das Tristrontiumaluminat, $3SrO.Al_2O_3$, ist eine weiße chemische Verbindung, die sich in Pulverform mit großer Wärmeentwicklung hydratiert und weiße Kristalle mit sechs Mol Kristallwasser bildet : $3SrO.Al_2O_3.6H_2O$. Wenn das Tristrontiumhydroaluminat längere Zeit in Wasser-Berührung bleibt, so zerfällt es in Monostrontiumhydroaluminat und Strontiumhydroxyd :

$$3SrO.Al_2O_3 \cdot 6H_2O + nH_2O = SrO.Al_2O_3.(n-2)H_2O + 2Sr(OH)_2.$$

Bei Wasserüberschuß hydrolysiert das Tristrontiumaluminat anfangs nur teilweise. Dabei bildet sich Monostrontiumhydroaluminat. Nachher hydrolisiert es stufenweise vollständig, mit Bildung von Gibbsit und Strontiumhydroxyd.

Zuerst :

$$3SrO.Al_2O_3 + 6H_2O = SrO.Al_2O_3.4H_2O + 2Sr(OH)_2$$

und dann :

$$SrO.Al_2O_3.4H_2O = Al_2O_3.3H_2O + Sr(OH)_2$$

Bei Anwesenheit von Luftkohlensäure verläuft die Hydrolyse des Tristrontiumaluminats vollständig, mit Bildung von etwas Strontiumkarbonat :

$$3SrO.Al_2O_3 + 5H_2O + CO_2 = Al_2O_3.3H_2O + 2Sr(OH)_2 + SrCO_3$$

Die Hydrolysegeschwindigkeit wurde nicht speziell bestimmt. Sie ist aber bedeutend kleiner als diejenige des Tribariumaluminats.

## 3. SCHLUSSFOLGERUNGEN

Obwohl die *Kalziumaluminate* besonders in den letzten 6 Jahrzehnten, in der ganzen Welt, von einer großen Anzahl von Forschern untersucht wurden, ist von der Existenz, den Herstellungsverfahren und den Eigenschaften der *Barium- und Strontiumaluminate* noch sehr wenig bekannt. Die vor nicht zu langer Zeit entdeckten silikatischen und aluminatischen Barium- und Strontium-Sonderzemente schufen das Bedürfnis die Barium- und Strontiumaluminate mit ausgesprochenen Bindemittel-Eigenschaften näher zu untersuchen. In erster Linie die Hydratations- und Hydrolysereaktionen des Monobarium- und Monostrontiumaluminates (Hauptklinkerbestandteile der feuerfesten Barium- und Strontium-Tonerdezemente) und des Tribarium- und Tristrontiumaluminates (Nebenklinkerbestandteile der silikatischen Barium- und Strontiumzemente), von welchen die charakteristischen technischen Eigenschaften dieser Sonderzemente abhängen.

Aus den hier beschriebenen Untersuchungen konnten, betreffs Erdalkalialuminate, eine ganze Reihe Folgerungen für die allgemeine Chemie gezogen werden, insbesondere für die anorganische und physikalische Chemie. Da diese Folgerungen ganz augenscheinlich sind, wurden sie hier nicht mehr von neuem aufgezählt. Es folgt nur eine kurze Aufzählung einiger allgemeiner Schlußfolgerungen für die angewandte Zementchemie, betreffs silikatischer und aluminatischer Barium- und Strontiumzemente.

Da das Monostrontium- und Monobariumaluminat größere Karbonatierungsgeschwindigkeiten aufweisen als das Monokalziumaluminat, ist es sehr wahrscheinlich, daß sich die aluminatischen Strontium- und Bariumzemente, wegen der größeren Luftkohlensäure-Aufnahmefähigkeit, an der Luft schneller zersetzen werden als die gewöhnlichen aluminatischen Kalziumzemente. Es muß daher bei Langfristlagerungen, für besondere Maßnahmen gesorgt werden bzw. praktische Lösungen gefunden werden, um diese Nachteile, so weit wie möglich, auf chemischem Wege zu beseitigen.

Vom Verhalten der hier untersuchten Erdalkalialuminate bei der Hydratation und Hydrolyse kommt man zur Erkenntnis einer *großen Ähnlichkeit* zwischen den Eigenschaften der Kalzium- und Strontiumaluminate und einer *kleinen Ähnlichkeit* zwischen den Eigenschaften der Strontium- und Bariumaluminate, wie auch einer hervortretenden *Verschiedenheit* zwischen den Eigenschaften der entsprechenden Kalzium- und Bariumaluminate. Während die Kalzium- und Strontiumaluminate ein sehr ähnliches Verhalten aufweisen, ist die Ähnlichkeit zwischen den Strontium- und Bariumaluminaten nicht mehr so groß. Sie ist um so kleiner zwischen den Kalzium- und Bariumaluminaten.

Die größere Löslichkeit des Tribariumaluminats und Tristrontiumaluminats gegenüber der Löslichkeit des Trikalziumaluminats bildet einen unbestreitbaren Nachteil dieser chemischen Verbindungen als Klinker-Nebenbestandteile der entsprechenden silikatischen Zemente.

Obwohl das Tribarium- und Tristrontiumaluminat nicht, wie das Trikalziumaluminat, den Nachteil aufweisen, mit Sulfatwässern Zement zerstörende, expansive chemische Verbindungen zu bilden, setzen sie trotzdem, da sie viel löslicher sind, die Wasserbeständigkeit der silikatischen Barium- und Strontiumzemente sehr herab.

Aus diesem Grunde empfiehlt sich eine künftige Ausarbeitung neuer silikatischer Barium- und Strontiumzemente, mit einem möglichst geringen Tonerdegehalt, bei welchen die Tonerde (das Aluminiumoxyd, $Al_2O_3$) teilweise oder ganz, durch Eisenoxyd ersetzt ist, um den Nachteil der erhöhten Wasserlöslichkeit zu beseitigen und die Sinterung (Klinkerbildung) dieser Zemente zu fördern.

Revue Roumaine de Chimie, 9, 601—610 (1964)

# OBTENTION DU $^{59}$Fe SANS PORTEUR

I. GĂLĂŢEANU, G. FODOR, C. CHIOTAN et M. CRISTU

**Institut de Physique Atomique de l'Académie de la République Populaire Roumaine, Şos. Măgurele**

*Reçu le 11 juin 1964*

**On présente les résultats des essais effectués pour l'obtention du $^{59}$Fe sans porteur, de grande pureté, pour des fins médicales. Pour la séparation du $^{59}$Fe du $^{60}$Co, qui résulte en même temps pendant l'irradiation du cobalt, on propose la méthode suivante. On sépare d'abord le $^{59}$Fe des grandes activités du $^{60}$Co, par extraction avec des solvants organiques (par l'éther isopropylique) et puis, les dernières traces de $^{60}$Co sont éliminées par absorption sur l'anionite (Dowex-1). La solution de $^{59}$Fe qui en résulte a été trouvée pure, sans traces d'impuretés radioactives.**

La littérature de spécialité décrit beaucoup de travaux qui traitent de l'obtention du $^{59}$Fe sans porteur.

Généralement, les méthodes de séparation les plus usitées sont : l'extraction par des solvants organiques et la méthode chromatographique, c'est-à-dire par adsorption sur résines échangeuses d'ions, et par adsorption sur papier.

V. I. Kouznetzov [1] a montré que l'extraction du chlorure ferrique, par des solvants organiques, dépend beaucoup de la concentration de l'acide chlorhydrique de la phase aqueuse. Ainsi, la meilleure extraction de chlorure ferrique par l'éther méthylique se produit à une concentration chlorhydrique de 5,5 M ; par l'éther isopropylique à une concentration dépassant 8 M, et par la méthylbutylcétone à 7 M HCl.

L'extraction du fer par l'éther butylique dans du $CCl_4$ et du $C_6H_6$ a été étudiée par V.V. Fomine et ses collaborateurs. [2]

La bibliographie décrit également de nombreuses variantes d'extraction du fer par différentes amines des acides alcoïlphosphorique et pyrophosphorique, β-dicétones, par des complexes du fer avec la 8-oxiquinoléine, rhodanide, bis(2-éthylhexyle) phosphate, par la benzophénone, l'acétate d'amyle, l'acétylacétone, les alcools, les éthers, etc.

L'absorption du fer sur des ionites dépend aussi beaucoup de la concentration de l'acide chlorhydrique.

---

[1] V. I. Kouznetzov, *Zhur. obshchei Khim.*, **17**, 175 (1947).

[2] V. V. Fomine, *Zhur. neorg. Khim.*, 4, 2276 (1959).

Pour de faibles concentrations d'HCl ($< 1$ M), le fer se trouve seulement sous forme de cations, qui sont facilement absorbés par les cationites.

L'augmentation de la concentration au-dessus de 5 M, par exemple, conduit à la formation d'anions complexes du fer, tandis que les autres éléments, présents ordinairement comme impuretés, tels que Co, Ni, Mn, ne forment pas de complexes anioniques à cette acidité.

Ce comportement différent du fer par rapport à d'autres éléments constitue le principe de séparation du fer sans porteur, par la méthode d'échange anionique. [3-7]

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

Le fer radioactif sans porteur peut être obtenu dans le réacteur nucléaire ou dans le cyclotron, par irradiation du cobalt, avec des neutrons rapides.

Dans ce travail, on décrit l'obtention du fer 59 sans porteur, par irradiation du cobalt métallique ou du chlorure de cobalt avec des neutrons rapides, dans le réacteur nucléaire de l'Institut de Physique Atomique de l'Académie de la République Populaire Roumaine.

On a commencé par l'étude de la séparation Fe—Co, contenus dans les mélanges artificiels, marqués avec du $^{60}$Co ou du $^{55+59}$Fe, dans lesquels le rapport Co : Fe était compris entre 1 : $10^{-4}$ et 1 : 0,5. Afin de réaliser cette séparation, nous avons utilisé l'extraction par solvants, ainsi que l'échange ionique.

### I. *Extraction du fer*

On a essayé d'extraire le fer par l'acétylacétone, le tributylphosphate (TBF), l'éther éthylique et l'éther isopropylique.

L'extraction par l'acétylacétone a été effectuée sur un mélange où le fer se trouvait mélangé au $^{60}$Co et à d'autres impuretés (Zn, Cu et Mn), d'un pH = 3—4. Pour éviter l'extraction des impuretés du Zn, Cu, Mn, on a ajouté à la solution 10—15 ml EDTA (sel disodique), qui forme avec ces cations des complexes stables ; on a ajouté ensuite 10 ml d'acétylacétone 10%, 2 ml $NH_4OH$ concentré et 35 ml $CCl_4$ (calculés pour 100 ml de solution initiale, contenant 0,1—0,5 g de $FeCl_3$ et 10—15 g de $CoCl_2$). Après avoir agité pendant 5 minutes, le complexe acétylacétonique du fer, coloré en rouge vif, est passé dans la phase organique, la phase aqueuse restant jaune. Le contrôle radiométrique a montré que, par une seule extraction, on obtient environ 80% du Fe. Pour extraire totalement le fer, il faut répéter 3—4 fois l'extraction dans les mêmes conditions.

Le complexe acétylacétonique du fer a été réextrait en phase aqueuse par une solution à 0,2 M d'HCl, en répétant 3—4 fois l'opération. La destruction du complexe a été réalisée par ébullition, pendant quelques heures et évaporation presque à sec.

---

[3] K. K. Kraus et G. Moore, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 1460 (1953).

[4] I. K. Titovich, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, **136**, 114 (1961).

[5] Y. Marcus, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **12**, 287 (1959).

[6] F. Nelson, R. M. Rush et K. A. Kraus, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 339 (1960).

[7] *Radiochimia, 1* (1961).

Les spectres gamma de la solution finale, après réextraction et destruction du complexe acétylacétonique du fer (spectres obtenus à l'aide d'un spectromètre type « Intertechnique » à 400 canaux) ont indiqué la présence de traces de cobalt radioactif, c'est-à-dire que la séparation des microquantités de fer et des macroquantités de cobalt n'était pas complète.

On a étudié également l'extraction du fer par TBF d'une solution 2 M d'HCl, contenant des macroquantités de cobalt.

Dans ces conditions, l'extraction du fer par TBF a dépassé 95 %. Le fer radioactif a été réextrait de la solution de TBF avec de l'eau. Des quantités négligeables de cobalt sont extraites en même temps que le fer, surtout quand la concentration du cobalt est insignifiante par rapport à celle du fer. Après trois extractions et réextractions successives, le spectre gamma indique encore des traces de cobalt.

L'extraction du fer radioactif par l'éther éthylique et l'éther isopropylique des solutions d'HCl 6 M, respectivement 8 M, est satisfaisante et la réextraction du fer de la phase organique s'effectue par évaporation rapide dans le vide ou par barbotage d'air. Comme le fer s'extrait mieux par l'éther isopropylique (80 % pour une seule étape) que par l'éther éthylique (60 % pour une seule étape), dans les essais ultérieurs nous avons utilisé seulement l'éther isopropylique. Pour éviter que le cobalt passe dans la phase organique, on a saturé l'éther d'HCl en l'agitant avec une solution 8 M d'HCl. Pourtant, dans la phase éthérique passe une très faible quantité de cobalt radioactif.

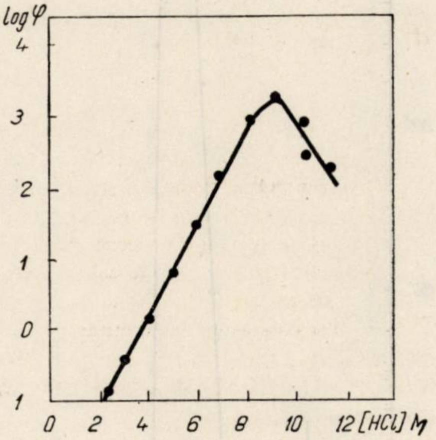


Fig. 1. — L'extraction du Fe par l'éther isopropylique.

L'extraction du fer par l'éther isopropylique en fonction de la concentration d'HCl est montrée dans la figure 1.

## II. *L'échange anionique*

On a utilisé l'anionite Dowex-1, 100—200 mesh, sous forme chlorhydrique, dans une colonne de 250 mm.

Une solution 8 M d'HCl, contenant $^{59}$Fe et $^{60}$Co, a été passée dans la colonne, à la vitesse de 1 ml/min. A cette acidité, les deux radio-isotopes se trouvent à l'état de chlorocomplexes anioniques et ils sont absorbés par la résine.

Après absorption, on a lavé la colonne, avec de petits volumes d'une solution d'HCl 8 M, puis on a élué le cobalt par une solution 4,5 M d'HCl (60 ml), à une vitesse de 0,7 ml/min. Ensuite on a élué le fer, par une solution 0,1 M d'HCl (50 ml) à la vitesse de 0,7 ml/min. Les résultats obtenus pour la séparation du fer et du cobalt par la méthode d'échange anionique sont montrés dans la figure 2.

Le gonflement de la résine pendant l'élution au passage de la concentration de 8 M d'HCl à la concentration de 0,1 M, ainsi que l'activité de l'échantillon traité, détruisent partiellement l'anionite qui se dissout dans le HCl, ce qui fait que l'éluant du fer se colore en jaune. Les spectres gamma du produit final ont montré que le $^{59}$Fe ainsi obtenu est radiochimiquement pur, sans traces de cobalt ou autres émetteurs gamma (fig. 3).

Le pic de 820 KeV, qui apparaît dans le spectre (fig. 3 b), est dû à une impureté (probablement du Mn). Le domaine d'énergie a été choisi de façon que sa présence n'influence pas l'analyse gamma spectrométrique.

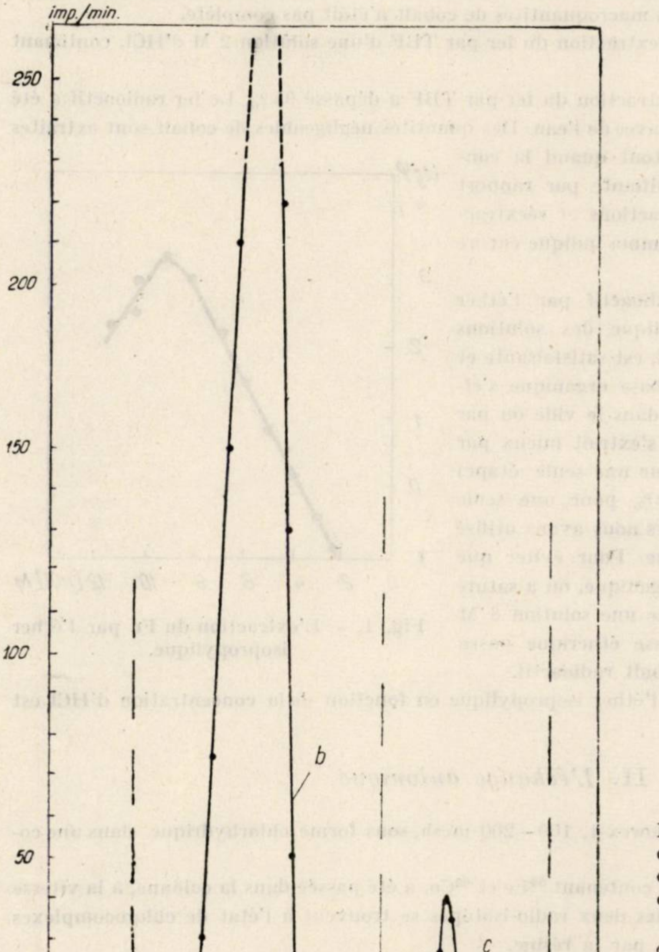


Fig. 2. — La séparation du $^{59}Fe$ et $^{60}Co$ par la méthode de l'échange anionique des solutions chlorhydriques de mélanges artificiels.

*a*) L'absorption du $^{59}Fe$ et $^{60}Co$ sur l'anionite Dowex-1, d'une solution 10 M HCl. Vitesse de passage $v=1{,}5$ ml/min ; *b*) l'élution du $^{60}Co$ par 4,5 M HCl, $v=0{,}7-0{,}9$ ml/min ; *c*) l'élution du $^{59}Fe$ par 0,125 M HCl, $v = 0{,}7 - 0{,}9$ ml/min.

Parce que la méthode d'extraction ne nous a pas permis d'obtenir le $^{59}Fe$ radiochimiquement pur qu'après des opérations répétées d'extraction et réextraction, et parce que l'échange ionique est limité aux petites quantités d'échantillons et activités totales pouvant être utilisées, on a effectué une série d'essais en combinant les deux méthodes.

On décrit plus loin l'obtention du $^{59}Fe$ sans porteur, par la méthode combinée. Des échantillons de 4 g de $CoCl_2 . 6\ H_2O$, ont été irradiés dans le réacteur pendant 48 et 100 heures. Les échantillons irradiés ont été dissous dans l'HCl 8 M (100 ml) et on a ajouté ensuite à chaque échantillon 150 ml d'éther isopropylique saturé d'HCl 8 M ; on a agité 15 minutes à l'aide d'un

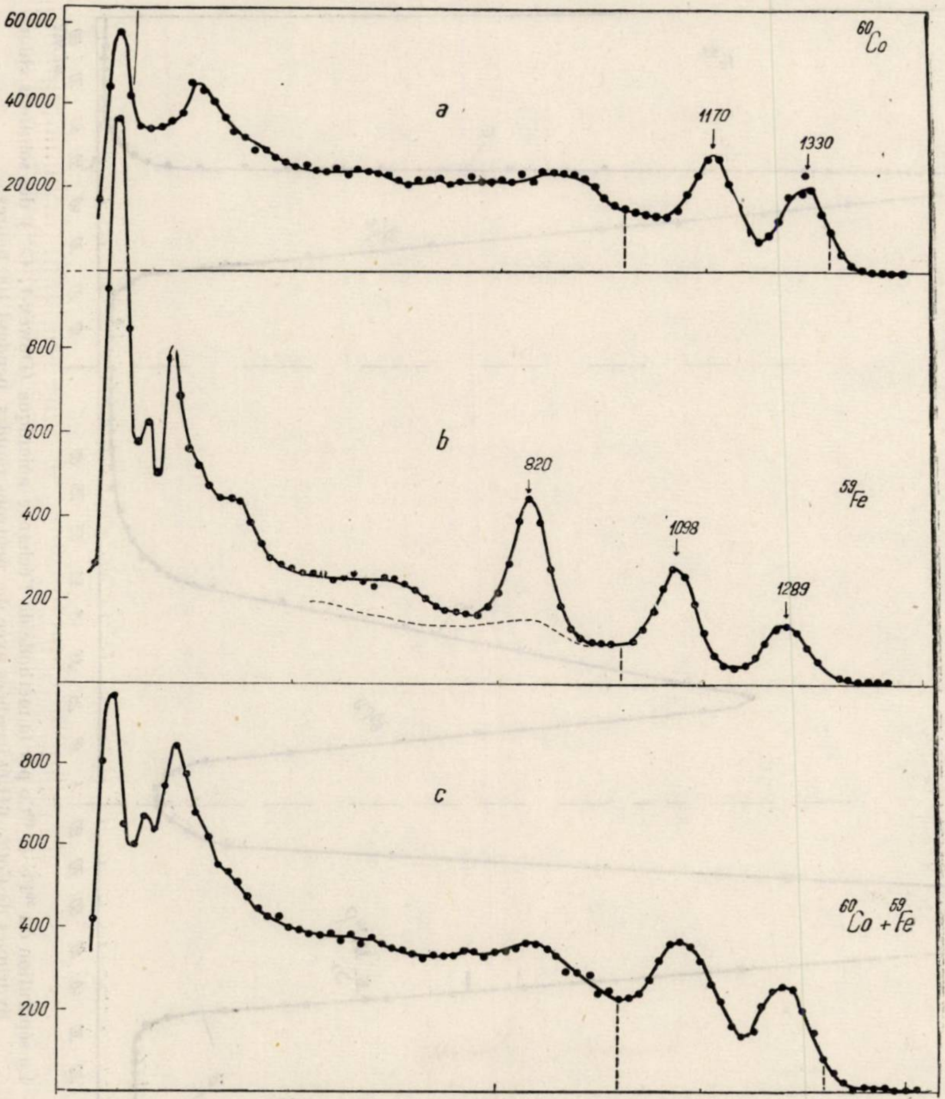


Fig. 3. — Les spectres gamma déterminés à l'aide du spectromètre « Intertechnique-400 ». a) Le spectre gamma (de scintillation) du $^{60}$Co ; b) le spectre gamma (de scintillation) du $^{59}$Fe, obtenu par la réaction nucléaire $^{58}$Fe (n,γ) $^{59}$Fe ; c) le spectre gamma (de scintillation) du mélange $^{59}$Fe + $^{60}$Co.

agitateur mécanique. Après séparation, on a prélevé la phase organique, et on a répété l'extraction par l'éther isopropylique sur la phase aqueuse restante. Les phases organiques ont été distillées dans le vide après avoir ajouté 20 ml HCl 8 M. De cette façon tout le fer radioactif obtenu

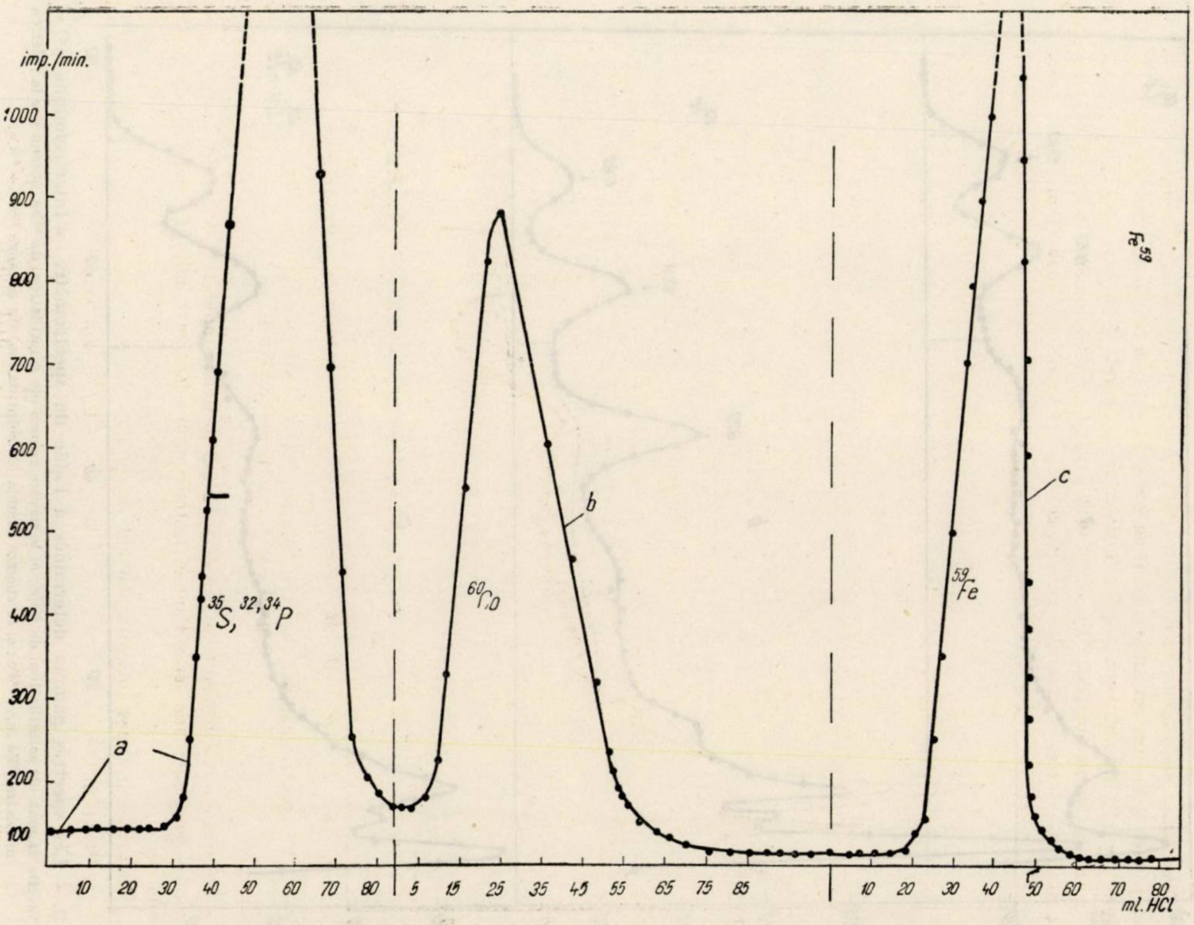


Fig. 4. — La séparation du $^{59}$Fe et $^{60}$Co par la méthode de l'échange anionique (Dowex-1, $Cl^-$) des solutions chlorhydriques de $CoCl_2$, $6H_2O$ irradiées avec des neutrons rapides, pendant 100 heures.

*a*) L'absorption du $^{60}$Co et $^{59}$Fe sur l'anionite Dowex-1 ($Cl^-$) d'une solution 8,4 M HCl. Vitesse de lavage (absorption) $v = 1,5$ ml/min; *b*) l'élution du $^{60}$Co par 4,5 M HCl. Vitesse d'élution $v = 0,7 - 0,9$ ml/min; *c*) l'élution du $^{59}$Fe par 0,125 M HCl. Vitesse d'élution $v = 0,7 - 0,9$ ml/min.

par la réaction $^{59}$Co(n,p) $^{59}$Fe, et les impuretés de cobalt et des autres isotopes, sont restés dans la solution aqueuse d'HCl 8 M, qui a subi ensuite une épuration par la méthode d'échange ionique.

Procédant de la façon décrite, la majorité du cobalt radioactif est séparée par extraction et les petites quantités restant en solution ont été séparées facilement du $^{59}$Fe par échange ionique. Les résultats obtenus sont indiqués dans la figure 4.

Le spectre gamma du $^{59}$Fe, obtenu par la méthode combinée, indique l'absence complète de toutes sortes d'impuretés gamma actives, y compris le cobalt (figure 5).

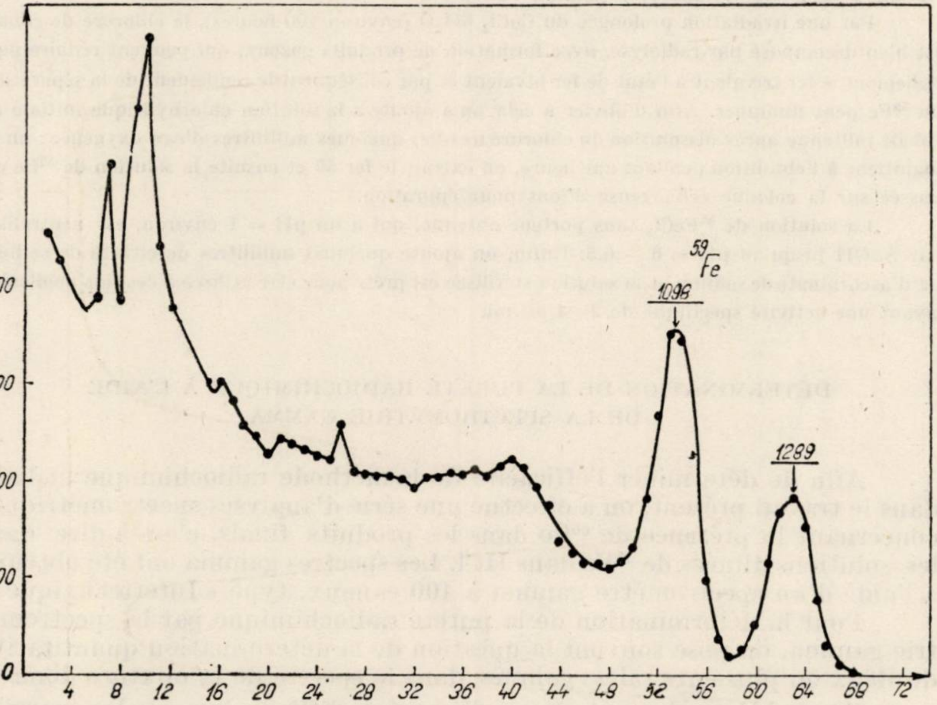


Fig. 5. — Le spectre gamma du $^{59}$Fe obtenu par la réaction nucléaire $^{59}$Co (n,p) $^{60}$Co et séparé par la méthode combinée.

En irradiant le chlorure de cobalt avec des neutrons rapides, il se forme du $^{59}$Fe et du $^{60}$Co, ainsi que toute une série d'autres isotopes radioactifs, par suite de réactions nucléaires secondaires.

Les radio-isotopes suivants peuvent se former :

1. $^{59}$Co(n,$\alpha$)$^{56}$Mn . . . . . . . . . . . . $T^1/_2 = 2{,}5$ heures.
2. $^{35}$Cl(n,$\gamma$)$^{36}$Cl . . . . . . . . . . . . $T^1/_2 = 0{,}3 \times 10^6$ ans.
3. $^{37}$Cl(n,$\gamma$)$^{38}$Cl . . . . . . . . . . . . $T^1/_2 = 37{,}3$ min.
4. $^{35}$Cl(n,p)$^{35}$S . . . . . . . . . . . . . $T^1/_2 = 87{,}1$ jours.
5. $^{35}$Cl(n,$\alpha$)$^{32}$P . . . . . . . . . . . . . $T^1/_2 = 14{,}3$ jours.
6. $^{37}$Cl(n,p)$^{37}$S . . . . . . . . . . . . . $T^1/_2 = 5$ minutes.
7. $^{37}$Cl(n,$\alpha$)$^{34}$P . . . . . . . . . . . . . $T^1/_2 = 12$ secondes.

En tenant compte des sections efficaces, les réactions qui conduisent à la formation des $^{60}$Co, $^{35}$S, $^{32}$P, $^{59}$Fe, sont les principales. Comme l'indique la figure 4, le premier pic à la séparation du $^{59}$Fe correspond aux $^{35}$S,$^{32}$P et à d'autres impuretés radioactives lavées, qui ne sont pas absorbées sur l'anionite.

Pour la séparation totale de ces impuretés, il faut un lavage poussé de la colonne par l'HCl, surtout pour le soufre radioactif, le plus difficile à éliminer.

La courbe de désintegration bêta, déterminée à l'aide d'un compteur $4\pi$, indique l'absence totale d'impuretés bêta du $^{35}$S, $^{32}$P ou des autres. Les spectres gamma indiquent aussi l'absence complète d'impuretés gamma actives.

Par une irradiation prolongée du $CoCl_2$ $6H_2O$ (environ 100 heures), le chlorure de cobalt est bien décomposé par radiolyse, avec formation de produits gazeux, qui peuvent réduire partiellement le fer trivalent à l'état de fer bivalent et par conséquent le rendement de la séparation du $^{59}$Fe peut diminuer. Afin d'obvier à cela, on a ajouté à la solution chlorhydrique initiale de cobalt (obtenue après dissolution du chlorure irradié) quelques millilitres d'eau oxygénée ; on la maintient à l'ébullition pendant une heure, on extrait le fer 59 et ensuite la solution de $^{59}$Fe est passée sur la colonne échangeuse d'ions pour épuration.

La solution de $^{59}FeCl_3$ sans porteur obtenue, qui a un pH = 1 environ, est neutralisée par NaOH jusqu'au pH = 6 — 6,5. Enfin, on ajoute quelques millilitres de citrate de sodium ou d'ascorbinate de sodium et la solution stérilisée est prête pour être utilisée à des fins médicales, ayant une activité spécifique de 2—4 μC/ml.

## DÉTERMINATION DE LA PURETÉ RADIOCHIMIQUE À L'AIDE DE LA SPECTROMÉTRIE GAMMA

Afin de déterminer l'efficacité de la méthode radiochimique utilisée dans le travail présent, on a effectué une série d'analyses spectrométriques concernant la présence de $^{60}$Co dans les produits finals, c'est-à-dire dans les solutions diluées de $^{59}$Fe dans HCl. Les spectres gamma ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre gamma à 400 canaux, type « Intertechnique ».

Pour la détermination de la pureté radiochimique par la spectrométrie gamma, on pose souvent la question de la détermination quantitative de deux ou plusieurs raies gamma dans le spectre de la mixture donnée.

Ce problème devient particulièrement difficile lorsque les énergies gamma respectives ont des valeurs voisines. Dans le cas du $^{60}$Co et du $^{59}$Fe les énergies des rayons gamma sont très proches. Le $^{60}$Co, par exemple, présente deux pics : 1 330 et 1 170 KeV, et le $^{59}$Fe présente aussi deux pics : 1 289 et 1 098 KeV.

Dans ce qui suit nous allons indiquer une méthode de détermination quantitative de la fraction des composants gamma du $^{60}$Co et du $^{59}$Fe en mélange, méthode que nous avons utilisée dans ce travail pour la détermination de la pureté radiochimique.

Soient deux composants gamma dont les spectres individuels sont connus. Dans le domaine du spectre qui nous intéresse (dans l'intervalle de $N$ canaux) on détermine la forme du spectre de chaque composant gamma en introduisant des fonctions aux points $p_{1i} = \frac{n_{1i}}{s_1}$ et $p_{2i} = \frac{n_{2i}}{s_2}$

où $n_{1i}$ et $n_{2i}$ représentent le nombre de chocs donnés par les deux spectres dans le canal $i$, et $s_1 = \sum_1^N n_{1i}$ et $s_2 = \sum_1^N n_{2i}$.

En notant par $x$ et $y$ les quantités correspondant aux deux composants dans la mixture donnée, on peut écrire les équations suivantes :

$$x + y = s_a = \sum_1^N n_{ai}\,, \tag{1}$$

$$xp_1 + yp_2 = n_{ai}\,, \tag{2}$$

où $i = 1, 2, \ldots, N$, et $n_{ai}$ représente le nombre d'impulsions dans le canal $i$ du spectre de la mixture $^{60}$Co + $^{59}$Fe.

Les équations (1) et (2) forment un système déterminé de $n + 1$ équations d'où l'on peut tirer pour $x$ et $y$, $N$ paires de valeurs. Ainsi les valeurs moyennes des deux quantités cherchées seront :

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_1^N \frac{n_{ai} - s_a p_{ai}}{p_{1i} - p_{2i}},$$

$$\bar{y} = \frac{1}{N} \sum_1^N \frac{s_a p_{1i} - n_{ai}}{p_{1i} - p_{2i}}.$$

En notant par $p_{ai} = \dfrac{n_{ai}}{s_a}$ la fonction décrivant la forme de la raie du spectre gamma de la mixture, on exprime les fractions (en pour-cent) de ces deux composants, par les formules :

$$f_1 = 100\,\frac{\bar{x}}{s_a} = \frac{100}{N} \sum \frac{p_{ai} - p_{2i}}{p_{1i} - p_{2i}}, \tag{3}$$

$$f_2 = 100\,\frac{\bar{y}}{s_a} = \frac{100}{N} \sum \frac{p_{1i} - p_{ai}}{p_{1i} - p_{2i}}. \tag{4}$$

Les déviations standard de ces deux quantités selon les équations (3) et (4) dépendent des déviations standard de $p_{1i}$, $p_{2i}$ et $p_{ai}$, c'est-à-dire du nombre de chocs enregistrés dans les spectres gamma du $^{60}$Co, du $^{59}$Fe et de la mixture $^{60}$Co + $^{59}$Fe. Donc, selon la précision désirée on établit le délai nécessaire au stockage des spectres gamma des composants, en mixture et séparément.

Il faut prendre la précaution d'éliminer des sommes apparaissant dans les équations (3) et (4), les termes pour lesquels $(p_{1i} - p_{2i}) <$ la déviation standard (contrairement, les sommes contiendraient des termes très erronés) et, par conséquent, de remplacer $N$ par le nombre diminué de termes ainsi obtenus.

La figure 3 montre les spectres gamma du $^{60}$Co et $^{59}$Fe, ainsi que la somme $^{60}$Co + $^{59}$Fe (mixture). En utilisant les équations (3) et (4) nous avons trouvé dans la solution mélangée de $^{60}$Co + $^{59}$Fe, obtenue dans une étape intermédiaire de purification, une fraction de $^{60}$Co de 59 $\pm$ 8%, et de $^{59}$Fe de 42 $\pm$ 6%.

La déviation standard d'approximativement 14% a été obtenue pour des spectres dont la déviation standard était d'environ 1% (ce qui correspond à un nombre de chocs stockés de l'ordre de $10^4$ par canal, dans les domaines sélectés du spectre pour lesquels les équations (3) et (4) ont été résolues). Pour une statistique dix fois plus riche, les déviations standard des valeurs des fractions en mélange diminuent à 4%. Dans la figure 5 est présenté le spectre du $^{59}$Fe pur, obtenu par la méthode combinée montrée ci-dessus.

En résolvant les équations (4) dont on a retenu seulement 13 termes sur 21 (la région détectée des spectres), on a obtenu pour le $^{59}$Fe une pureté meilleure (96 $\pm$ 4%).

Revue Roumaine de Chimie, **9**, 611—617 (1964)

# CORRELATION BETWEEN THERMAL PHASE EQUILIBRIA IN THE SYSTEM $MgO-CaO-Al_2O_3-SiO_2$ AND THE NATURE OF VITREOUS STRUCTURES AND THE SULFATE HARDENING PROPERTIES OF BLAST FURNACE SLAGS

ŞERBAN SOLACOLU

**Inorganic Chemistry Research Centre of the Academy of the R.P.R., Str. Polizu No. 1**

*Received June 4, 1964*

A correlation was established between the variation of sulfate hardening properties and the thermal phase equilibria parageneses of the quaternary system. A correlation was inferred between the heterogeneous vitreous structural phases and the thermal equilibria laws within this quaternary system, that is to say the same laws of thermal phase equilibria that govern the appearance of crystalline phases are generally speaking, valid in the building up of vitreous structural phases. Vitreous phase structures may be considered incipient structural forms of crystalline phases.

By their vitreous character metallurgic slags have been regarded as homogeneous liquids undercooled below their solidification point. From this point of view their hydration and hardening properties should exhibit a continuous linear dependence on their oxide composition. In recent papers S. Solacolu [1], T. Tanaka [2], F. Keil and F. Locher [3], S. Tsumura [4] and others have reported discontinuous variation anomalies of the hardening properties against oxide composition that cannot be explained by the conception of vitreous structures as homogeneous liquids.

In the present paper we shall examine the ascertained anomalies starting from a consideration of the heterogeneous structure of vitreous phases in slags. Through the appeareance of a beginning ion orientation the slag melt possesses a structure in isolated co-ordination groups. Considering the small enthalpy difference between vitreous state and the crystalline one, it follows that in vitreous slags grouping of the ions in structures is a rather advanced process. In the following we shall term the structures present in vitreous slags as vitreous quasi-crystalline phases, without pronouncing thereby any opinion as to their nature ; these structures may be of the Zachariasen[5] type, Lebedev crystallitic[6] or of some other nature according to Porai-Koshits[7] and Tarasov.[8,9] Several vitreous quasi-crystalline phases may be simultaneously present in slags.

---

[1] S. SOLACOLU, *Zement-Kalk-Gips*, **1958**, 125.
[2] T. TANAKA, *Zement-Kalk-Gips*, **1958**, 245.
[3] F. KEIL and F. LOCHER. *Zement-Kalk-Gips*, **1958**, 245.
[4] S. TSUMURA, *Zement-Kalk-Gips*, **1959**, 392.

Results of our previous work [1,10] have led us to regard thermal phase equilibria in the system including these slags as determining both the building up of the crystalline phase nature and that of the vitreous quasi-crystalline phase nature of the same. In the following we shall start by assuming that the sulfate hydration and hardening properties of slags are conditioned by the existence of one or more "active" quasi-crystalline vitreous phases, namely of those which can be excited by means of sulfates.

## 1. SULFATE HYDRATION AND HARDENING PROPERTIES OF SLAGS WITHIN THE SYSTEM $MgO-CaO-Al_2O_3-SiO_2$

The slags were prepared by melting the pure oxides in an electric arc oven on a graphite boat and vitreous state granules were then obtained therefrom by sudden cooling in water of the melt drops. For the sulfate excitation with the view of hydrating and hardening, powder mixtures of 82 slag + 15 calcined gypsum + 3 parts Portland cement clinker were prepared, as corresponding to a sulfate slag cement. The literature mentions different optimum activator additions depending on the slag composition ; this could not be applied in our case since it should have rendered the interpretation of experimental data a very difficult one. From the mixture ground to a fineness of 5–7 % residue on the 0.088 mm-mesh screen a mortar was prepared by adding to 1 part mixture 3 parts : quartz sand of 11 % moisture. The mortar served to build up 1.4 cm — side cubes and 1×1×3 cm prisms. After being kept 7 and 28 days in wet air conditions these test pieces were subjected to compression and bending strength trials, and the "intrinsic" values of the mechanical strengths ($Wi$) were established by means of a check test with a mixture, consisting of 82 inert quartz powder + 15 calcined gypsum + 3 parts Portland clinker, and making use of the same calculation method as in our previous work.[1]

The oxide composition of the slags studied is given in the diagram in figure 2, where the composition is indicated by points at the intersection of co-ordinate lines I, II, . . . X representing the CaO % content with co-ordinates I′, II′,. . .IX′ representing the $Al_2O_3$ % content ; as for Mg.O, in the slags investigated in the present work its content was maintained constant at 5 %.

---

[5] W. **ZACHARIASEN**, *Glas-technische Berichte*, **1933**, 120.

[6] A. **LEBEDEV**, *Stekloobraznoe sostoyanie*, **1963**, 7.

[7] A. **PORAI-KOSHITS**, *Stekloobraznoe sostoyanie*, **1960**, 14.

[8] V. **TARASOV**, *Stekloobraznoe sostoyanie*, **1960**, 78.

[9] V. **TARASOV**, *Novye voprosy fiziki stekla*, **1959**.

[10] S. **SOLACOLU** and P. **BALTA**, "Chimia fizică a electroliţilor topiţi", Acad. R.P.R., 1963, p. 141.

The curves of the diagrams in figure 1 illustrate the anomalies of the sulfate hydration and hardening properties' variation (*Wi*) against the oxide composition. It may be remarked that these curves are built up by straight line segments *Am*, *mB*, *BC*, *Cm*, *mD*, etc. exhibiting various slopes, with maxima (*A*, *C*, *D*) and minima (*m*). The curves show a linear variation only within certain composition limits and let appear outstanding discontinuities. This induced us to study in a more detailed manner the sulfate hydration properties of slags within this quaternary system.

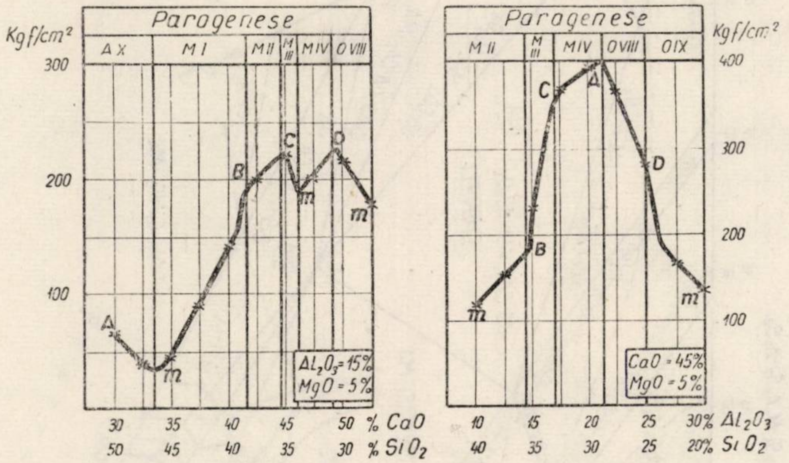


Fig. 1. — Variation of sulfate hydration and hardening properties in slags as related to the oxide composition.

The thermic phase equilibria of the system $Mg.O-CaO-Al_2O_3-SiO_2$ were investigated by many authors,[11-23] who dealt circumstantially with various portions of the system.

The diagram in figure 2 (where chemical symbols are abbreviated as M = MgO, C = CaO, A = $Al_2O_3$, F = $Fe_2O_3$, S = $SiO_2$) displays a section of the $MgO-CaO-Al_2O_3-SiO_2$ system tetrahedron through the MgO = 5% (constant) plane. The section includes the composition of the

---

[11] R. MC. CAFFERY, *Jahrb. Amer. Iron and Steel Institute*, **1924**, 296.

[12] E. JÄNECKE, *N. Jahrb. f. Mineralogie*, **1935**, 196.

[13] H. MC. MURDIE and H. INSLEY, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **1936**, 471 ; **1938**, 179.

[14] W. HANSEN, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **1930**, 55.

[15] E. OSBORN and J. SCHAIRER, *Amer. J. Sci.*, **1941**, 715 ; **1942**, 751.

[16] E. OSBORN, D. TAIT and M. KRANER, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **1950**, 128 ; *Amer. J. Sci. Bowen*, **1952**, 413, 433 ; *Journ. Metals.*, **1954**, 33 ; *J. Amer. Ceram. Soc.*, **1957**, 6.

[17] A. PRINCE, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **1951**, 44 ; **1954**, 402.

[18] J. SCHAIRER, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **1957**, 215.

[19] G. BOOTH, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **1950**, 40.

[20] R. NURSE, *Jahrb. Amer. Iron and Steel Institute*, **1950**, 165.

[21] T. PARKER, Symposium of the Chemistry of Cement, **1952**, 485.

[22] S. SOLACOLU, *Ber. dtsch. keram. Ges.*, **1957**, 141 ; **1960**, 266 ; *Refractories Journ.*, **1961**, 2.

[23] G. CAVALIER and M. SANDREA DEUDON, *Rev. Métallurgie*, **1960**, 1143.

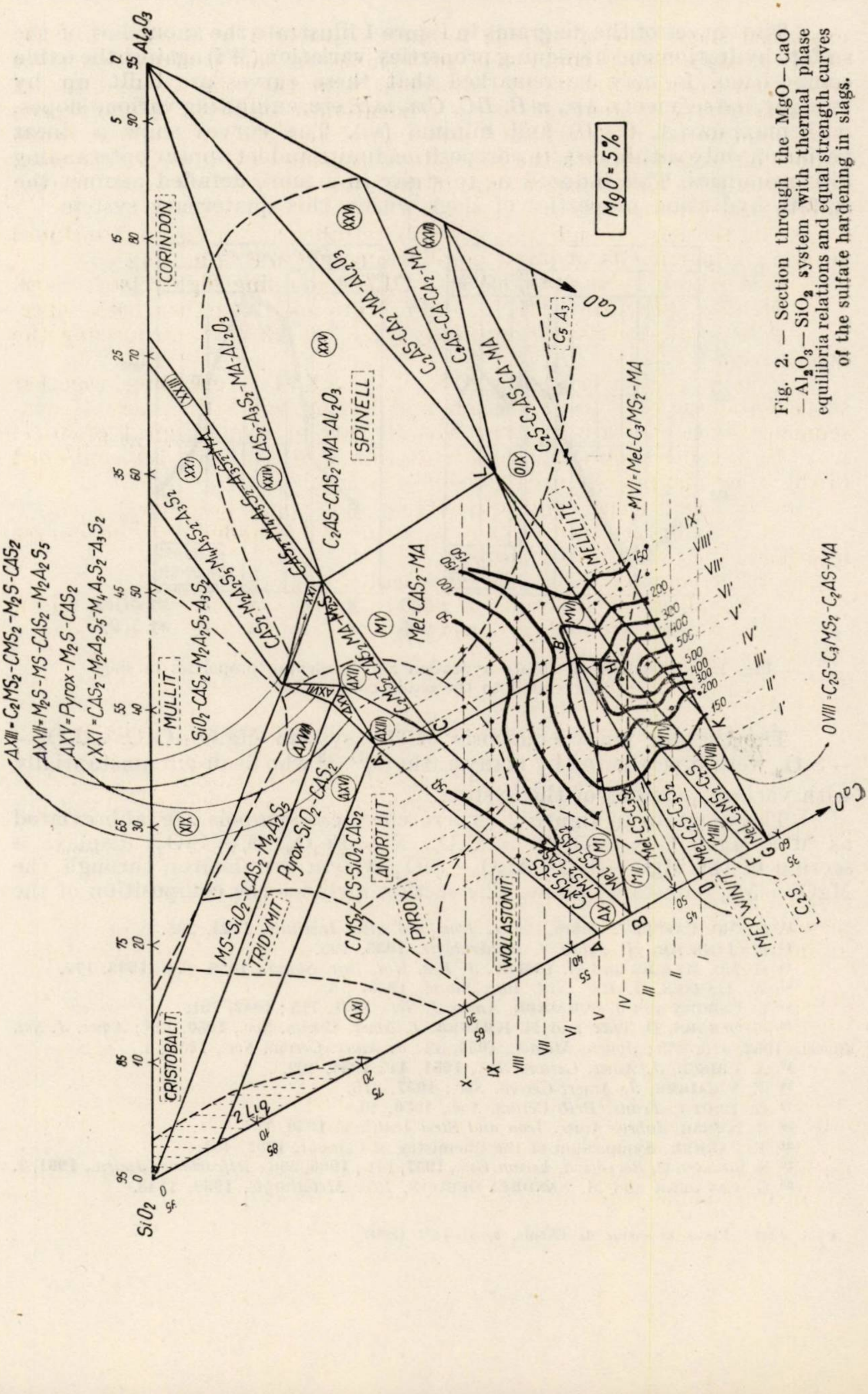

SiO2
Al2O3
CaO
MgO = 5%
CRISTOBALIT
TRIDYMIT
MULLIT
CORINDON
SPINELL
PYROX
ANORTHIT
WOLLASTONIT
MELILITE
MERWINIT
C2S
C5A3
ΔXIII - C2MS2-CMS2-M2S-CAS2
ΔXVII = M2S-MS-CAS2-M2A2S5
ΔXV = Pyrox-M2S-CAS2
XXI = CAS2-M2A2S5-M4A5S2-A3S2
SiO2-CAS2-M2A2S5-A3S2
MS-SiO2-CAS2-M2A2S5
Pyrox-SiO2-CAS2
CMS2-CS-SiO2-CAS2
CAS2-A3S2-MA-Al2O3
C2AS-CAS2-MA-Al2O3
C2AS-CA2-MA-Al2O3
C4AS-CA-CA2-MA
C5-C2AS-CA-MA
Mel-CAS2-MA
MVI = Mel-C3MS2-MA
OVIII - C2S-C3MS2-C2AS-MA
A
B
C
D
F
G
H
K
L
150
200
300
400
500
I II III IV V VI VII VIII IX X
I' II' III' IV' V' VI' VII' VIII' IX'

Fig. 2. — Section through the MgO—CaO—$Al_2O_3$—$SiO_2$ system with thermal phase equilibria relations and equal strength curves of the sulfate hardening in slags.

examined slags. The compound recently discovered by Parker ($6 CaO.MgO.4 Al_2O_3.SiO_2$) could not be included in this construction since we do not know as yet its co-ordinations with the other components of the quaternary system. It may be mentioned however that Parker's compound does affect only the subsystem of high alumina content, while it does not interfere with the subsystems considered in the present work which comprise blast furnace slags of the usual composition in the current siderurgical practice.

The section through the system's tetrahedron in figure 2 includes several compartments of phase equilibrium subsystems namely :

*Orthosilicate subsystems*, OVIII—OIX containing highly basic slags.

*Melilite subsystems*, MI, ... MVII grouping together basic slags.

*Akermanite-amorthite subsystems*, AX, ... AXVIII, comprising the acidic slags.

*Alumina-rich subsystems*, XIX, ... XXVII, grouping together slags containing over 30 % alumina and having but little practical consequence, since they are not met with in current metallurgical practice.

Data concerning the sulfate hydration and hardening are contained in the same diagram (figure 2) which presents :

— Thermal phase equilibrium subsystems (light solid lines).

— Primary crystallization compartments bounded by the curves limiting the phases (dotted lines).

— The composition of the investigated slags (points).

— Equal strength curves of sulfate hardening (heavy solid lines).

It may be seen that slags cover several phase equilibrium subsystems. Equal strength curves build up domes having differently disposed slopes. The series of equal strength curves displays discontinuous inflexions; these discontinuities are situated at the transition points either from one of the thermal phase equilibrium subsystem to a neighbouring one or from one primary crystallization compartment to an adjacent one.

In the plane section through the $MgO-CaO-Al_2O_3-SiO_2$ system (figure 2) the domes of the equal strength curves having distinct slopes are developed in the following manner.

— *Highly basic slags* (orthosilicate type) cover the primary crystallization region of calcium orthosilicate, respectively that of the subsystems OVIII and OIX, building up a relief of equal strength curves presenting distinct slopes for each of the two subsystems and exhibiting an inflexion ridge situated on the *KL* line separating the two subsystems.

— *Basic slags* (melilite type) cover subsystems MI, MII, MIII, MIV, MV and MVI. The dome of the equal strength curves builds up distinct slopes in the subsystems MI, MII and MV showing inflexion ridges on the lines *BB′* and *CB′* separating subsystem MI from the neighbouring MII and MV subsystems. The relief of equal strength curves in the subsystems MII, MIII and MIV displays distinct slopes possessing each an inflexion ridge situated on the lines *DB′* and *FB′* which separate the subsystem MIII from the adjacent ones, MII and MIV. In the same way the dome of the equal strength curves in the subsystems MIV and MVI has distinct slopes exhibiting their inflexion ridges on the lines *GH*, *HB′*

and *HL*, which are the boundaries between these subsystems, as well as between the adjacent ones MIII and OVIII.

— *Acidic slags* (akermanite-anorthite type) are being found in subsystem AX; here the relief of equal strength curves develops an inflexion ridge, *BC*, on the boundary line separating this subsystem from the next one, MI.

The reported anomalies related to the discontinuous variation of the sulfate hydration and hardening properties, anomalies which are showing up maxima and minima in dependence on the oxide composition of slags (figure 1), may be explained by the fact that the slags are situated along the lines III′—III′, respectively IV—IV, which intersect the domes of the equal strength curves on several different slopes, whose ridges are the site of inflexions of the maxima. The curves in figure 1 corroborate the continuous pace observed in slags belonging to the same phase equilibrium subsystem and showing discontinuities in the transition from one subsystem to another.

## 2. CORRELATION BETWEEN THERMAL PHASE EQUILIBRIA AND THE VITREOUS STRUCTURES OF BLAST FURNACE SLAGS

The experimental results revealed the following :

a. *The existence of vitreous structures of several types.* Within the $MgO-CaO-Al_2O_3-SiO_2$ system some of the slags, grouped in certain subsystems, are characterized by active sulfate hydration reactions leading to a very good hardening, while other subsystems are grouping together inactive slags. This induces us to admit that the way of organization of cations and anions in vitreous structures results in different reactivity towards the sulfate hardening of slags, which attests the occurrence in the investigated system of several types of vitreous structures ; the sulfate hydration and hardening properties depend on the nature of vitreous phases present in the structure.

b. *The heterogeneity of vitreous structures.* Within the $MgO-CaO-Al_2O_3-SiO_2$ system a continuous variation of equal strength curves is found in slags belonging to the same subsystem of phase parageneses as well as discontinuous variations in the transition from one subsystem to another. The continuous variation of sulfate hydration properties for slags of the same equilibrium subsystem forces us to admit the simultaneous presence in the structure of several vitreous phases which remain qualitatively the same in slags belonging to the same subsystem, but differ from slag to slag by the quantitative ratio between these phases. The discontinuous variation of the sulfate hydration properties in passing from one paragenesis subsystem to another denotes a qualitative change namely the disappearance of certain vitreous structural phases and the appearance of new ones.

c. *Correlation between thermal phase equilibria and vitreous structures, respectively sulfate hydration properties of slags.* Within the $MgO-CaO-Al_2O_3-SiO_2$ system a remarkable agreement is found between the pace of equal strength curves at the sulfate hardening and the diagram of thermal phase equilibria of the quaternary system.

The discontinuous variation of the sulfate hydration properties appears either in the transition from one phase paragenesis subsystem to another, or in the transition from one primary crystallization compartment to another. For the time being it is not possible to state which of these two criteria has the determining role, because in the equilibrium diagram of the quaternary system the boundary curves separating the various primary crystallization compartments of the phases are often situated quite close to the lines separating the phase paragenesis subsystems. Direct physicochemical determinations of the vitreous structures of slags in progress will enable us to bring out specific details in order to elucidate this matter. For the time being, we shall admit the dependence of vitreous structures on the phase paragenesis subsystems and, additionally, the preponderant role probably played by the primary phase.

The role of thermal equilibria in the formation of vitreous structures in slags and, implicitly, of their sulfate hydration properties results from the close correlation existing between the properties and the thermal equilibrium subsystem areas. It followed, in the first hypothesis, that all slags entering the same phase equilibrium subsystem imply the presence of the same vitreous structural phases. A characterization of the vitreous structures, respectively of the sulfate hydration and hardening properties of slags, in dependence on the phase parageneses constitutes a satisfying criterion.

This induces us to admit that slags consisting in vitreous phase structures obey the thermal equilibrium laws, also that (thermal) phase equilibria are the determining factors bringing about the parageneses of vitreous phases. Thus, it has now been disclosed that, although the law of thermal phase equilibria of the system $MgO-CaO-Al_2O_3-SiO_2$ are established and hold for the solidification and the building up of crystalline phases, they maintain, broadly speaking, their validity for the aggregation and formation of vitreous quasi-crystalline phases too. In this sense, the vitreous structural phases may be considered early stage structural forms of the crystalline phases.

## CONCLUSIONS

The sulfate hydration and hardening properties of blast furnace slags were graphically represented in the $MgO-CaO-Al_2O_3-SiO_2$ system in the form of equal strength curves.

A correlation was established between the variation of sulfate hardening properties and the thermal phase equilibria parageneses of the quaternary system.

A correlation was inferred between the heterogeneous vitreous structural phases and the thermal equilibria laws within this quaternary system, that is to say the same laws of thermal phase equilibria that govern the appearance of crystalline phases are generally speaking, valid in the building up of vitreous structural phases. Vitreous phase structures may be considered incipient structural forms of crystalline phases.

*Acknowledgement.* For his contributing part of the experimental data I express here my gratitude to engineer Tran Ngok Y.

Revue Roumaine de Chimie, **9**, 611—617 (1964)

Revue Roumaine de Chimie, **9**, 619—626 (1964)

# BEITRÄGE ZUM STUDIUM DER $Tl^{III}$-KOMPLEXE. DAS GLEICHGEWICHT IM SYSTEM CHLOROFORM—$TlCl_3$—HCl—PYRONIN

ION POPESCU, SIMON FIŞEL, AGLAIA CRĂCIUN-CIOBANU
und PROFIRA GOSPODARU

Institut für Chemie „P. Poni", Abteilung der anorganischen Chemie,
Akademie der RVR, Zweigstelle Jassy
Aleea Grigore Ghica Vodă 41 A

*Eingegangen am 16. Juni 1964*

Bestimmungen des Verteilungskoeffizienten von $Tl^{3+}$ im System Chloroform – $TlCl_3$ – HCl – Pyronin zeigen die Bildung einer Ionenassoziation $[R^{+}(TlCl_4)^{-}]$ ($R^{+}$ = Kation Pyronin). Unter Versuchsbedingungen mit pH = 0,3–1,8 ist die Bildung der Kationen $RH^{2+}$ bzw. der Assoziation $[RH^{2+}(TlCl_4^{-})_2]$ wenig wahrscheinlich (die Stabilitätskonstante der Verbindung RCl ist $pK_{RCl} = 3{,}95$). Es wurden die Stabilitätskonstanten der Ionenassoziation $[R^{+}(TlCl_4)^{-}]$ $pK_2 = 8{,}23$ der Säure $H(TlCl_4)$ $pK_1 = 1$ und die Verteilungskonstante ($\lambda = 0{,}930$ und $1{,}70$ in den untersuchten Systemen) berechnet.

Die qualitative [1] und quantitative [2, 3] Bestimmung von $Tl^{3+}$ wurde bereits mit Rodamin B, ein Farbstoff der Xanthyliumklasse vorgenommen. Diese Forschungen befaßten sich nicht mit der Konstitution der mit Thalium gebildeten Komplexverbindung.

Wir verwendeten Pyronin, also ein einfacheres Xanthyliumsalz und untersuchten den Mechanismus der Extraktion von $Tl^{3+}$ aus wässerigen Lösungen in Chloroform, so wie auch die Konstitution der Komplexverbindungen in wässeriger und organischer Phase.

Unsere Ergebnisse wurden durch Darstellung der Thalium-Pyronin-Komplexverbindung wie auch durch Ultrarotspektrophotometrie bestätigt.

## EXPERIMENTELLER TEIL

Die benützten Substanzen waren alle analysenrein. Pyronin wurde aus 1n HCl umkristallisiert. Die Lösungen von $TlCl_3$ wurden durch Oxydation von TlCl mit Bromwasser erhalten.

---

[1] F. FEIGL, V. GENTIL, P. GOLDSTEIN, *Analyt. Chim. Acta*, **9**, 393 (1953).
[2] H. ONISHI, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **29**, 945 (1956); **30**, 567, 827 (1957).
[3] K. P. STOLYAROV, *Vestnik Leningrad. Univ.*, **10**, 149 (1959).

Nach längerer Zeit können in diesen Lösungen papierchromatographisch Spuren von TlCl nachgewiesen werden. In diesem Falle wurde die Oxydation mit Bromwasser wiederholt.

Der Verteilungskoeffizient des Thaliums wurde auf radiometrischem Wege unter Verwendung von mit $Tl^{204}$ markierten $TlCl_3$-Lösungen bestimmt.

Eine wässerige Lösung mit Ionenstärke 1, welche Pyronin, $TlCl_3$ und ein Gemisch HCl – NaCl enthielt, wurde mit einem gleichen Volumen Chloroform oder Benzol durchgeschüttelt. Nach der Trennung der Phasen wurde der Thaliumgehalt in der wässerigen Phase wie auch der pH-Wert der Lösung bestimmt.

Der Verteilungskoeffizient wurde aus der Formel

$$q = (I_0 - I)/I$$

berechnet, wo $I_0$ die Aktivität der Lösung vor, und $I$ dieselbe nach der Extraktion, bedeuten.

Die radiometrischen Messungen wurden mit einem Flüssigkeitzählrohr VA – Z 430 mit Wandstärke 25 – 30 mg/cm² durchgeführt; die Bestimmung der pH-Werte erfolgte mit einem Radiometergerät Type ph M 4c.

*Darstellung der Komplexverbindung* $[Pyronin^{+}(TlCl)_4^{-}]$: In 100 ml 3,5n HCl wird 1 g Pyronin gelöst, dann wird 1 ml wäßr. $TlCl_3$-Lösung, welche 0,2 g $TlCl_3$ enthält, zugegeben, der sich bildende Niederschlag wird abfiltriert, und mit 3,5n HCl gewaschen. Nach Trocknen an der Luft erhält man 0,25 g $[Pyronin^{+}(TlCl_4)^{-}].7H_2O$-Komplex als violettes Kristallpulver.

*Ber.*: Tl 27,64; Cl 19,17; N 3,78; $H_2O$ 12,17%
*Gef.*: Tl 27,48; Cl 19,40; N 4,08; $H_2O$ 11,76%

Die Verluste an Wassermolekülen wurden thermogravimetrisch mit einer Thermowaage bestimmt.

Das Nichtvorhandensein der Radioaktivität der Chloroform-Phase im Falle einer Extraktion von wässerigen, mit HCl angesäuerten $Tl^{+3}$-Lösungen, ohne Zusatz von Pyronin, zeigt, daß die Ione $Tl^{3+}$ oder $TlCl_n^{(n-3)-}$ sich nicht zwischen der wässerigen und organischen Phase verteilen, während die Radioaktivität, welche sich in Gegenwart von Pyronin bemerkbar macht, der Verteilung der sich bildenden Verbindung $[R^{+}(TlCl_4)^{-}]$ ($R^{+}$ = Kation Pyronin) zuzuschreiben ist.

Die Dissoziationskonstante des Farbstoffes (Pyronin) $R^{+}Cl^{-}$ welche mit der Meßkette

$$\mathrm{Ag-AgCl}\left|\begin{array}{c}\mathrm{HCl}\\ m_1\end{array}\right|\begin{array}{c}\mathrm{R^{+}Cl^{-}}\ m_2\\ \mathrm{KNO_3}\ (m_1-m_2)\end{array}\left|\mathrm{AgCl-Ag}\right.$$

erhalten wurde, ist der Größenordnung nach

$$\frac{[R^{+}][Cl^{-}]}{[R^{+}Cl^{-}]} = K_{(R^{+}Cl^{-})} = 10^{-3,95}$$

also ein Wert für welchen, unter unseren oben erwähnten Versuchsbedingungen, wir eine Konzentration des Kations $[R^{+}] \simeq 10^{-8} - 10^{-9,5}$ berechnen, und welcher die Bildungsmöglichkeit einer Ionenassoziation $[R^{+}(TlCl_4^{-})]$ zuläßt.

Weil die Variation der Ionenaktivität von $H_3O^{+}$ in dem zur Extraktion verwendeten Medium nur zwischen pH = 0,3 und 1,8 liegt, und die

Stabilitätskonstante des Pyroninchlorhydrates ($10^{3,95}$) groß genug ist, ist die Bildung von Kationen des Typus [$RH^{2+}$) wenig wahrscheinlich, so daß dadurch eine Ionenassoziation der Form [$RH^{2+}(TlCl_4)_2^-$] ziemlich ausgeschlossen ist.

Betrachten wir die Gleichgewichte und die betreffenden Konstanten :

$$K_1 = \frac{[TlCl_4H]}{[TlCl_4^-]\,[H^+]} \tag{1}$$

$$K_2 = \frac{[R^+(TlCl_4)^-]}{[R^+]\,[TlCl_4^-)} \tag{2}$$

$$K_3 = \frac{[R^+Cl^-]}{[R^+]\,[Cl^-]} \tag{3}$$

$$H^+ + Cl^- \rightleftarrows HCl\,;\ [H^+] = [Cl^-] \tag{4}$$

bzw. $$K_3 = \frac{[R^+Cl^-]}{[H^+][R^+]}$$

weil die [$R^+Cl^-$]-Konzentration gegenüber der Konzentration der [$Cl^-$]-Ionen des Mediums klein ist, kann die Konzentration der [$Cl^-$]-Ionen, welche durch die Dissoziation des Pyroninchlorhydrates entstehen, vernachlässigt werden.

Wir bezeichnen mit $\lambda$ die Verteilungskonstante der Ionenassoziation [$R^+(TlCl_4)^-$] im Phasensystem

Chloroform / salzsäurehaltige Lösung
(organische Phase) / (wässerige Phase)

$$\lambda = \frac{[R^+(TlCl_4)^-]_{org}}{[R^+(TlCl_4)^-]_{aq}} \tag{5}$$

und mit $q$ den Verteilungskoeffizienten von $Tl^{3+}$ im selben Phasensystem

$$q = \frac{[R^+(TlCl_4)^-]}{C_{Tl^{3+}\ aq}} \tag{6}$$

$$C_{Tl^{3+}\ aq} = [TlCl_4^-]\,(1 + K_1[H^+] + K_2[R^+]) = \tag{7}$$

= totale Konzentration von $Tl^{3+}$ in der wässerigen Phase.

Mit den Bezeichnungen (5) und (7) bekommt $q$ die Form

$$q = \frac{\lambda K_2\,[R^+]}{1 + K_1\,[H^+] + K_2[R^+]} \tag{8}$$

Die Beziehung (8) kann weiter abgeändert werden, wenn man die Gleichungen

$$[R^+Cl^-]_T = [R^+(TlCl_4)^-]_{org} + [R^+Cl^-]_{org} + [R^+(TlCl_4)^-]_{aq} + + [R^+Cl^-]_{aq} + [R^+]_{aq} \tag{9}$$

$$C_{Tl^{3+}\,aq} = \frac{[Tl^{3+}]_T}{q+1} \tag{10}$$

$$[R^+(TlCl_4)^-]_{org} = \frac{q}{q+1}[Tl^{3+}]_T \tag{11}$$

$$[R^+(TlCl_4)^-]_{aq} = \frac{q}{\lambda(q+1)}[Tl^{3+}]_T \tag{12}$$

$$[R^+Cl^-]_{org} = q_2[R^+]_{aq}(1 + K_3[H^+]) \tag{13}$$

in betracht zieht, wo $q_2$ den Verteilungskoeffizienten des Pyronin-Farbstoffes im Phasensystem bezeichnet.

Da $[R^+(TlCl_4)^-]$ elektrisch neutral ist, kann man in erster Annäherung annehmen, daß seine Konzentration in der wässerigen Phase gleich Null ist.

Mit dieser Bedingung, und durch das Einsetzen von (10), (11) und (13) in (9) erhalten wir

$$[R^+] = \frac{[R^+Cl^-]_T - \frac{q}{q+1}[Tl^{+3}]_T}{(q_2+1)(1+K_3([H^+])} \tag{14}$$

also einen Wert, der aus experimentell erhaltenen Angaben berechenbar ist.

Die Gleichung (8) wird

$$K_1[H^+] + K_2[R^+] - K_2\lambda\frac{[R^+]}{q} = -1 \tag{15}$$

Systeme der entsprechenden Werte der Größen $[R^+]$ (Gleichung (10)) $[H^+]$ und $q$, führen in (15) eingesetzt zu Systemen mit bestimmbaren $K_1$, $K_2$, $\lambda$.

Da in den vorhergegangenen Gleichungen die Ionenkonzentration von $[R^+(TlCl_4)^-]_{aq}$ in der wässerigen Phase vernachlässigt wurde, sind die aus den Systemen (15) berechneten Werte für $K_1$, $K_2$ und $\lambda$ nur annähernd.

Beziehung (14), mit (12) ergänzt, wo der $\lambda$-Wert bekannt ist, ergibt

$$[R^+] = \frac{[R^+Cl^-]_T - \frac{q}{q+1}\cdot\frac{\lambda+1}{\lambda}[Tl^{3+}]_T}{(q_2+1)(1+K_3[H^+])} \tag{16}$$

mit welcher man durch Einführung in (15) Systeme zur Bestimmung von $K_1$, $K_2$ und $\lambda$ erhält.

*Tabelle 1*

**Werte der Konstanten $K_{(HTlCl_4)}$, $K_{[R^+(TlCl_4)^-]}$, λ [$TlCl_3$] Anfangskonzentration = $10^{-5}$ Mol l; [$R^+Cl^-$] = [Pyronin+$Cl^-$] = $10^{-4}$ Mol; $V_{CHCl_3} = V_{H_2O}$; $q_2 = 0,2$; $K_{(R^+Cl^-)} = K_3 = 10^{3,95}$; t° = 25°**

| pH | $q$ | $[R^+] \times 10^8$ | $K_{(HTlCl_4)}$ | $K_{[R^+(TlCl_4)^-]} \times 10^{-8}$ | λ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,353 | 0,516 | 2,0353 | | | |
| 0,938 | 0,834 | 7,7300 | 4,132 | 1,71 | 0,924 |
| 1,404 | 0,900 | 22,5140 | | | |
| 0,353 | 0,516 | 2,0353 | | | |
| 0,938 | 0,834 | 7,7300 | 3,613 | 1,55 | 0,932 |
| 1,755 | 0,920 | 50,3110 | | | |
| 0,353 | 0,516 | 2,0353 | | | |
| 1,126 | 0,890 | 11,9810 | 8,255 | 2,89 | 0,928 |
| 1,755 | 0,920 | 50,3110 | | | |
| 0,353 | 0,516 | 2,0353 | | | |
| 1,404 | 0,900 | 22,5140 | 2,484 | 1,25 | 0,932 |
| 1,755 | 0,920 | 50,3110 | | | |
| 0,550 | 0,650 | 3,1855 | | | |
| 0,938 | 0,834 | 7,7300 | 5,290 | 2,06 | 0,956 |
| 1,404 | 0,900 | 22,5140 | | | |
| 0,550 | 0,650 | 3,1855 | | | |
| 0,938 | 0,834 | 7,7300 | 8,780 | 3,07 | 0,931 |
| 1,755 | 0,920 | 50,3110 | | | |
| | Mittelwerte | | 3,880 | 1,67 | 0,934 |

*Tabelle 2*

**Werte der Konstanten $K_{(HTlCl_4)}$, $K_{[R^+(TlCl_4)^-]}$, λ nach Iteration. [$TlCl_3$] Anfangskonzentration = $10^{-5}$ Mol; [$R^+Cl^-$] = $10^{-4}$ Mol; $V_{CHCl_3} = V_{H_2O}$; $q_2 = 0,2$; $K_{(R^+Cl^-)} = 10^{3,95}$; t° = 25°**

| pH | $q$ | $[R^+]$ korrigiert $\times 10^8$ | $K_{(HTlCl_4)}$ | $K_{[R^+(TlCl_4)^-]} \times 10^{-8}$ | λ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,353 | 0,516 | 1,9586 | | | |
| 0,938 | 0,834 | 7,3369 | 4,004 | 1,77 | 0,927 |
| 1,404 | 0,900 | 21,3164 | | | |
| 0,353 | 0,516 | 1,9586 | | | |
| 0,938 | 0,834 | 7,3369 | 3,503 | 1,60 | 0,931 |
| 1,755 | 0,920 | 47,6090 | | | |
| 0,353 | 0,516 | 1,9586 | | | |
| 1,404 | 0,900 | 21,3164 | 2,437 | 1,309 | 0,935 |
| 1,755 | 0,920 | 47,6090 | | | |
| 0,550 | 0,650 | 3,0456 | | | |
| 0,938 | 0,834 | 7,3369 | 2,326 | 2,22 | 1,000 |
| 1,404 | 0,900 | 21,3164 | | | |
| 0,550 | 0,650 | 3,0456 | | | |
| 0,938 | 0,834 | 7,3369 | 6,366 | 1,88 | 0,780 |
| 1,755 | 0,920 | 47,6090 | | | |
| | Mittelwerte | | 3,736 | 1,75 | 0,931 |

Die Iteration kann bis zu unvariablen Größen der zu bestimmenden Werte fortgesetzt werden.

Tabellen 1, 2, 3, 4 enthalten die experimentell erhaltenen und berechneten, durch Iteration korrigierten Werte, die zur Berechnung der Konstanten $K_1 = K_{(HTlCl_4)}$, $K_2 = K_{[R^+(TlCl_4)^-]}$ und $\lambda$, verwendet wurden.

Die Mittelwerte sind aus den in Tabelle 1 nicht unterstrichenen Werten berechnet und betragen $K_{(HTlCl_4)} = 3{,}88$; $K_{[R^+(TlCl_4)^-]} = 1{,}64 \cdot 10^8$, $\lambda = 0{,}934$. Da der Wert für $\lambda$ nicht genügend groß ist um die Konzentration der Ionenassoziation $[R^+(TlCl_4)^-]_{aq}$ vernachlässigen zu können,

*Tabelle 3*

**Werte der Konstanten $K_{(HTlCl_4)}$, $K_{[R^+(TlCl_4)^-]}$, $\lambda$ $[TlCl_3]$ Anfangskonzentration $= 10^{-5}$ Mol; $[R^+Cl^-] = 1{,}5.10^{-4}$ Mol; $V_{CHCl_3} = V_{H_2O}$; $q_2 = 0{,}2$; $K_{(R^+Cl^-)} = 10^{3,95}$; $t° = 25°$**

| pH | $q$ | $[R^+] \times 10^8$ | $K_{(HTlCl_4)}$ | $K_{[R^+(TlCl_4)^-]} \times 10^{-8}$ | $\lambda$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,574 | 1,161 | 5,0686 | 10,29 | 1,546 | 1,813 |
| 0,752 | 1,370 | 7,6141 | | | |
| 0,948 | 1,510 | 11,9341 | | | |
| 0,574 | 1,161 | 5,0686 | 2,33 | 1,718 | 1,697 |
| 0,948 | 1,510 | 11,9341 | | | |
| 1,385 | 1,680 | 32,5214 | | | |
| 0,574 | 1,161 | 5,0686 | 19,748 | 1,718 | 1,697 |
| 1,070 | 1,671 | 15,7710 | | | |
| 1,730 | 1,710 | 71,7378 | | | |
| 0,752 | 1,370 | 7,6141 | 13,912 | 1,778 | 1,727 |
| 1,385 | 1,680 | 32,5214 | | | |
| 1,730 | 1,710 | 71,7378 | | | |
| | Mittelwerte | | 14,65 | 1,69 | 1,733 |

*Tabelle 4*

**Werte der Konstanten $K_{(HTlCl_4)}$, $K_{[R^+(TlCl_4)^-]}$, $\lambda$, nach Iteration $[TlCl_3]$ Anfangskonzentration $= 10^{-5}$Mol; $[R^+Cl^-] = 1{,}5 \times 10^{-4}$ Mol; $V_{CHCl_3} = V_{H_2O}$; $q_2 = 0{,}2$; $K_{(R^+Cl^-)} = 10^{3,95}$; $t° = 25°$**

| pH | $q$ | $[R^+]$ korrigiert $\times 10^8$ | $K_{(HTlCl_4)}$ | $K_{[R^+(TlCl_4)^-]} \times 10^{-8}$ | $\lambda$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,574 | 1,161 | 4,9620 | 10,11 | 1,78 | 1,695 |
| 0,752 | 1,370 | 7,4413 | | | |
| 0,948 | 1,510 | 11,6518 | | | |
| 0,574 | 1,161 | 4,9620 | 15,74 | 1,392 | 1,697 |
| 1,070 | 1,671 | 15,3881 | | | |
| 1,730 | 1,710 | 69,9545 | | | |
| 0,752 | 1,370 | 7,4413 | 11,40 | 1,69 | 1,731 |
| 1,385 | 1,680 | 31,7184 | | | |
| 1,750 | 1,710 | 69,9545 | | | |
| | Mittelwerte | | 12,41 | 1,621 | 1,71 |

erscheint eine Iteration als notwendig, um die Werte der Konstanten vergleichbar zu gestalten.

Tabelle 2 enthält die $[R^+]$-Größen mit dem Werte $\lambda = 0{,}934$ nach (16) korrigiert.

Die aus den in Tabelle 2 nicht unterstrichenen Werten berechneten Mittelwerte sind $K_{(HTlCl_4)} = 3{,}736$; $K_{[R^+(TlCl_4)^-]} = 1{,}75 . 10^8$; $\lambda = 0{,}931$.

Die Iteration korrigiert die Werte der Konstanten $K_{(HTlCl_4)}$ und $K_{[R^+(TlCl_4)^-]}$; der Wert $\lambda$ bleibt unverändert.

Aus Tabelle 2 ist ersichtlich, daß die Werte der Konstanten im Vergleich zu den Werten derselben, in Tabelle 1 angeführten Konstanten, einander näher stehen.

In Tabelle 3 sind die Bestimmungsergebnisse im Falle des Konzentrationenverhältnisses:

$$[R^+Cl^-] \,/\, [TlCl_3] = \frac{1{,}5 . 10^{-4}}{10^{-5}}$$

zusammengefaßt.

Tabelle 4 enthält die korrigierten $[R^+]$-Werte, so wie die entsprechenden Konstanten.

Da die Werte

$$q = \frac{[R^+(TlCl_4)^-]_{org}}{C_{Tl^{3+}\,aq}} = \frac{I_0 - I}{I}$$

aus den Radioaktivitätsmessungen der wässerigen Phase erhalten wurden, so ist der bei der Bestimmung der radioaktiven Intensität der wässerigen Gleichgewichtsphase gemachte Fehler, im erhöhten Ausmaße in den Werten der Größe $q$ ausgedrückt.

Tabellen 1—4 zeigen die Variationen der $q$-Werte in Abhängigkeit vom pH-Wert.

Die Wiederholung der Aktivitätsmessungen unter gleichen Bedingungen, pH-Werten, Ionenstärke, um die experimentellen Fehler durch Errechnung von Mittelwerten zu verringern, ist unsicher und mit Schwierigkeiten verbunden. Das gilt auch für die Bestimmung des Verteilungskoeffizienten $q_2$ des Pyronins.

Beide Werte $q$ und $q_2$ sind in der Gleichung erfaßt, welche es gestattet die Konzentration des Kations $[R^+]$ abzuschätzen.

Die Fehlerquellen führen zu verschiedenen Werten der Konstanten $K_{(HTlCl_4)}$ und $K_{[R^+(TlCl_4)^-]}$ in den Tabellen 1—4.

Die Mittelwerte für $K_{[R^+(TlCl_4)^-]}$ aus Tabelle 2 und Tabelle 4 betragen $1{,}75 . 10^8$ bzw. $1{,}621 . 10^8$. Für die Konstante $K_{(HTlCl_4)}$ betragen die Mittelwerte 3,7 und 12,4, der zweite Wert ist also ungefähr 3mal größer als der erste.

Diese Werte beziehen sich auf die Dissoziationskonstanten $K'^{H}_{(HTlCl_4)} = 2{,}7 . 10^{-1}$ bzw. $8{,}06 . 10^{-2}$. Außer den schon erwähnten Fehlern ist als Ursache für die Abweichung der erhaltenen Daten, auch noch die Variation der Ionenstärke anzuführen.

Der Wert $1{,}7 . 10^8$ für die Bildungskonstante der Assoziation $[R^+(TlCl_4)^-]$ ($R^+$ = Kation Pyronin) läßt auf große Stabilität schließen, die von der starken Wechselwirkung der betreffenden Ionen bedingt ist.

Die UR-Spektren des Pyronins zeigen keine Frequenzen, welche auf die Gegenwart einer C = O-Bindung schließen lassen. Solche Frequenzen erscheinen aber für die Ionenassoziation $[R^+(TlCl_4)^-]$. Daraus läßt sich für den Pyroninfarbstoff eine Parachinoid- oder Carboniumform ableiten, während dem Kation $R^+$ in der Assoziation $[R^+(TlCl_4)^-]$ welche die Gruppenfrequenz der C =O-Bindung aufweist, eine orthochinoide Form zukommt. Die Strukturänderung führt auch zu einer Änderung der Färbung. Die erhaltene Verbindung $[R^+(TlCl_4)^-] . 7H_2O$ ist violett, der Farbstoff $[R^+Cl^-)$ aber blaugrün.

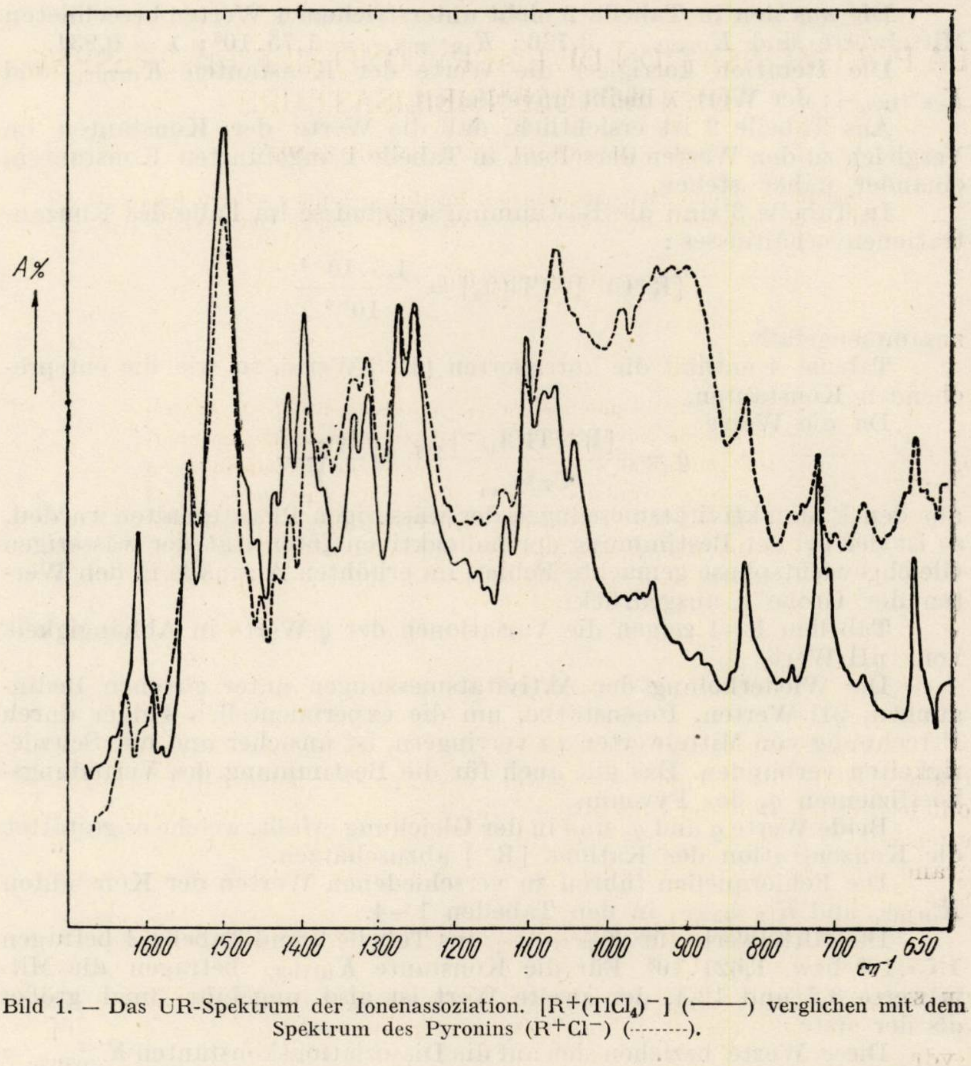


Bild 1. — Das UR-Spektrum der Ionenassoziation. $[R^+(TlCl_4)^-]$ (———) verglichen mit dem Spektrum des Pyronins $(R^+Cl^-)$ (--------).

Revue Roumaine de Chimie, **9**, 627—635 (1964)

# LA POLYMÉRISATION DE L'ACRYLONITRILE EN PRÉSENCE DE PHOTOSENSIBILISATEURS

CR. SIMIONESCU et C. UNGUREANU

Section de Chimie Macromoléculaire, Institut de Chimie « Petru Poni »,
Filiale de l'Académie de la R.P.R. Jassy, Aleea Grigore Ghica Vodă 41 A

*Reçu le 12 juin 1964*

On a étudié la photopolymérisation de l'acrylonitrile en présence de l'éosine sous l'action des radiations ultraviolettes en poursuivant l'influence du colorant, du monomère, de la température et de la durée de l'irradiation sur le rendement en polymère, de la vitesse de réaction et du poids moléculaire du polyacrylonitrile. En fonction des données cinétiques obtenues, on considère que le processus est de nature radicalaire et on propose un mécanisme de réaction.

## I. INTRODUCTION

La polymérisation photochimique des monomères vinyliques est réalisée dans les derniers temps en présence de certains colorants qui ont le rôle de photosensibilisateurs du processus. Dans les premiers essais effectués,[1,2,3] les auteurs ont suivi l'action photosensibilisatrice d'un grand nombre de colorants sur la polymérisation du styrène ou méthacrylate de méthyle.

En développant ce domaine, Oster [4,5] trouve que les monomères vinyliques solubles dans l'eau peuvent être polymérisés avec des radiations du spectre visible, mais en utilisant des combinaisons réductrices telles que : acide ascorbique, chlorure stanneux et chlorhydrate de phénylhydrazine.

[1] C. H. BAMFORD et M. J. S. DEWAR, *J. Soc. Dyers and Colourists*, **65**, 613 (1949).

[2] N. URI, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 5808 (1952).

[3] K. UEBEREITER et G. SORGE, *Z. Elektrochem.*, **57**, 795 (1953).

[4] G. OSTER, Travail présenté au « 122nd Annual Meeting of the American Chemical Society », Atlantic City, Sept. 15, 1952 (cité d'après Photo. Engr., *4*, **173** (1953) ).

[5] G. OSTER, *Nature*, **173**, 300 (1954).

Quelques chercheurs japonais[6, 7, 8] élargissent la gamme des colorants photosensibilisateurs du processus de polymérisation en étudiant systématiquement l'action de certains dérivés de cyanine sur le styrène.

Zenichi et collab. [9] suivent l'action du bleu de méthylène et rose-bengale sur l'acrylonitrile et méthacrylate de méthyle.

Watanabe et Koizumi [10, 11] en reprenant un travail d'Oster sur la polymérisation de l'acrylonitrile et, en étudiant la cinétique du processus dans les systèmes qui contiennent du diméthylformamide, de l'eau, de l'acrylonitrile, de l'acriflavine et du chlorure stanneux, sont arrivés à la conclusion que la formation de certains ions d'étain de transition, avec valences impaires ($Sn^+$ et $Sn^{3+}$), a lieu et que ceux-ci interactionnent avec le monomère et conduisent au processus de polymérisation.

Takemura [12, 13] suit la photopolymérisation de l'acrylonitrile en solution aqueuse avec divers colorants et il constate que le processus peut avoir lieu même en l'absence d'un agent réducteur et de l'oxygène. L'étude cinétique en détail avec du jaune d'acridine le conduit à la conclusion qu'il y a une interaction entre le colorant excité et le monomère.

En approfondissant ce problème, le même auteur étudie le photoblanchissement du jaune d'acridine avec une série de monomères vinyliques, dans les solvants adéquats aux polymères qui se forment pendant le processus de photopolymérisation, et le conduit à un mécanisme similaire.

## II. DONNÉES EXPÉRIMENTALES

Dans la présente note, nous poursuivons l'action photosensibilisatrice de l'éosine en l'absence de l'agent réducteur et en présence de certaines quantités limitées d'oxygène, sur la polymérisation des solutions aqueuses d'acrylonitrile, à l'encontre d'Oster qui travaille dans le milieu réducteur.

L'acrylonitrile de fabrication « Union Chimique Belge », dont on a préparé les solutions aqueuses, a été bidistillé. Le colorant, Eosine Yellow (water soluble) produit par Chemapol, Tchécoslovaquie, a été employé sans une purification préalable. Toutes les expériences ont été réalisées dans des cellules de quartz (∅ 25 mm et hauteur 120 mm) et thermostatées avec vases de quartz ; tout le système étant éclairé par des radiations ultraviolettes produites par une lampe à vapeurs de mercure type S-300 installée à une distance de 10 ± 0,5 cm.

Dans tous les cas on a employé des volumes égaux de réactifs (20 ml solution aqueuse d'acrylonitrile et 2 ml solution aqueuse de colorant) et le volume d'air de la cellule a été maintenu constant. Le polymère formé a été lavé et séché à 60°C, en calculant les conversions et la vitesse de polymérisation. Les poids moléculaires ont été déterminés avec le viscosi-

---

[6] M. KOIZUMI et A. WATANABE, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **28**, 136 (1955).

[7] A. WATANABE et M. KOIZUMI, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **28**, 141 (1955).

[8] A. WATANABE, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **32**, 557 (1959).

[9] Y. ZENICHI, M. KATSUNOSUKE et O. PYOHEI, *Kōgyō Kagaku, Zasshi*, 60, 1161 (1957); *Chem. Abstr.*, **53**, 12735 c. (1959).

[10] A. WATANABE et M. KOIZUMI, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **34**, 1086 (1961).

[11] A. WATANABE, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **35**, 1562 (1962).

[12] F. TAKEMURA, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **35**, 1073 (1962).

[13] F. TAKEMURA, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **35**, 1078 (1962).

mètre Ostwald à 20°C dans du diméthylformamide (DMF). Le produit macromoléculaire a été purifié par dissolution en DMF, reprécipitation de l'eau, lavage et séchage.

On a poursuivi l'influence des facteurs suivants sur la photopolymérisation de l'acrylonitrile en présence du sensibilisateur éosine :

1) l'effet de la concentration du colorant ;
2) l'effet de la température ;
3) l'effet de la concentration de la solution de monomère ;
4) l'effet du temps d'éclairage.

## 1. *L'effet de la concentration du colorant*

Les rendements obtenus dans le processus de photopolymérisation à 20°, pour les trois solutions de colorant (fig. 1) augmentent avec l'accroissement de la concentration d'éosine et avec la durée du temps d'éclairage, et pour la durée de 12 heures, les quantités de polymères obtenues sont égales. Les vitesses de réaction examinées (fig. 2) attestent que la polymérisation se produit assez vite au commencement, atteignant un maximum pour chaque concentration, en particulier, pour diminuer ensuite jusqu'à des valeurs presque identiques. Les poids moléculaires sont de même influencés par la quantité de photosensibilisateurs (fig. 3), ils diminuent avec l'augmentation de la concentration du colorant.

## 2. *L'effet de la température*

Les données retenues de la figure 4 montrent une augmentation des conversions, jusqu'à la température de 30°, pour qu'on enregistre à 40° des valeurs plus petites que celles obtenues à la température étudiée (fig. 5) ; de même que dans le premier cas, elles présentent au commencement un maximum suivi d'une décroissance correspondant à la diminution du processus de photopolymérisation, en obtenant ensuite des valeurs presque identiques par les systèmes thermostatés à 20°, 30° et 40° pendant 12 heures.

La température avec laquelle est conduite la réaction influence de façon évidente les poids moléculaires des polymères (fig. 6). Ceux-ci augmentent avec l'élévation de la température. Les valeurs obtenues pour une durée de 12 heures d'irradiation à 20°, 30° et 40° sont très différentes malgré les conversions obtenues qui sont semblables dans les mêmes conditions.

## 3. *L'effet de la concentration du monomère*

Les données insérées dans le tableau 1, pour les deux concentrations du monomère, peuvent caractériser le processus de photopolymérisation dans les conditions étudiées. Ainsi on remarque qu'à la durée de 12 heures d'éclairage, les rendements sont très peu différents de ceux obtenus dans

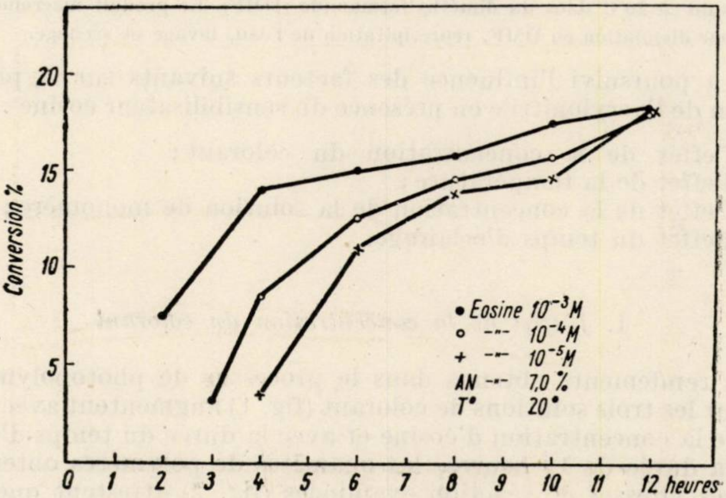


Fig. 1. — L'effet de la concentration de l'éosine sur la conversion de l'acrylonitrile.

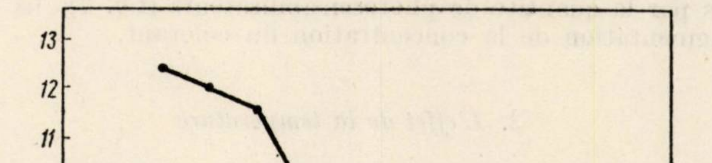


Fig. 2. — L'effet de la concentration de l'éosine sur la vitesse de polymérisation de l'acrylonitrile.

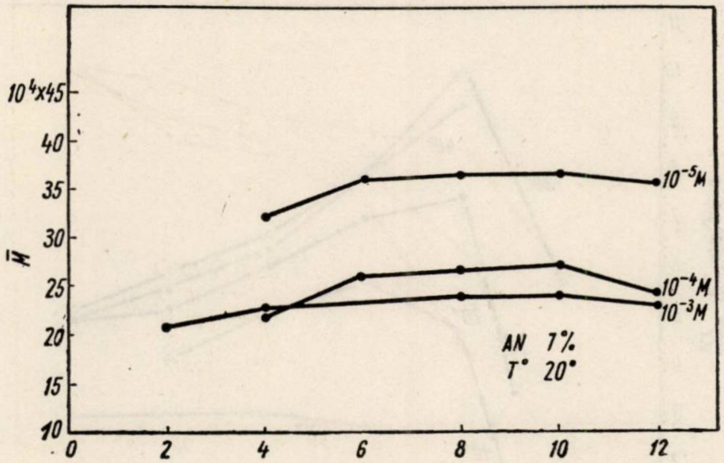


Fig. 3. — L'effet de la concentration de l'éosine sur les poids moléculaires du polyacrylonitrile.

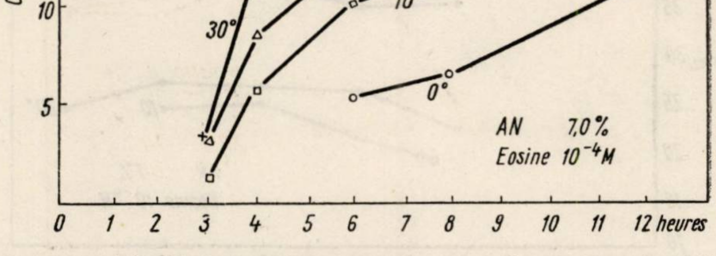


Fig. 4. — L'effet de la température sur la conversion de l'acrylonitrile.

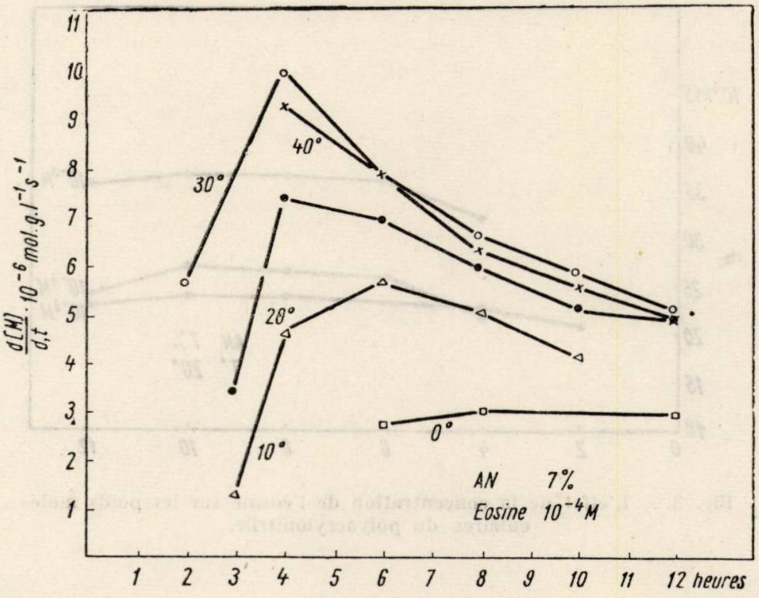


Fig. 5. — L'effet de la température sur la vitesse de polymérisation de l'acrylonitrile.

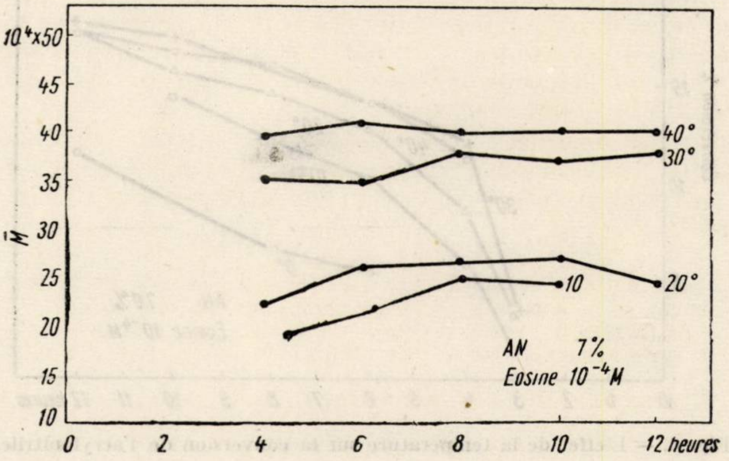


Fig. 6. — L'effet de la température sur les poids moléculaires du polyacrylonitrile.

les conditions de variation de la concentration du colorant ou de la température. La variation des quantités d'acrylonitrile dans la solution influence sensiblement les poids moléculaires, ceux-ci diminuant en même temps que décroît la concentration du monomère.

*Tableau 1*

**Données concernant la concentration du monomère**

| No | Temps d'irradiation h | Concentration du monomère | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 7 % | | | 2,9 % | | |
| | | Rendements % | $\frac{d[M]}{dt} \cdot 10^{-6}$ mol.g. $l^{-1}.s^{-1}$ | P.M. | Rendements % | $\frac{d[M]}{dt} \cdot 10^{-6}$ mol.g. $l^{-1}.s^{-1}$ | P.M. |
| 1 | 4 | 8,53 | 2,91 | 221 000 | 1,72 | 5,93 | — |
| 2 | 6 | 12,56 | 5,98 | 260 000 | — | — | — |
| 3 | 8 | 14,49 | 5,75 | 264 000 | 12,16 | 2,09 | 144 000 |
| 4 | 10 | 15,66 | 4,84 | 270 000 | — | — | — |
| 5 | 12 | 17,93 | 4,88 | 243 000 | 19,13 | 2,19 | 139 000 |

## III. MÉCANISME DE LA POLYMÉRISATION AVEC PHOTOSENSIBILISATEURS

Nous avons montré que divers chercheurs [14–19] ont étudié la cinétique et le mécanisme des processus de photoblanchissement des colorants xanthéniques, en particulier de l'éosine, pour établir la nature des produits intermédiaires.

Il est connu que la photoréduction de l'éosine consiste dans le passage du colorant dans une leuco-combinaison, qui peut être obtenue aussi par une réaction dans l'obscurité, par exemple, par la réduction avec le zinc. [20] Cette combinaison est assez stable et le retour par oxydation à sa forme initiale a lieu lentement.

Des études détaillées de la cinétique de la réaction ont conduit à la supposition que dans le processus de photoblanchissement de l'éosine apparaît un produit intermédiaire du colorant qui possède un caractère radicalaire. [17–19]

[14] M. **IMAMURA** et M. **KOIZUMI**, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **28**, 117 (1955).

[15] G. **OSTER** et A. **ADELMAN**, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 913 (1956).

[16] A. **ADELMAN** et G. **OSTER**, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 3977 (1956).

[17] V. F. **TCHÉPALOV** et **IA.** V. **SLIAPINTOKH**, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, **4**, 641 (1957).

[18] V. F. **TCHÉPALOV** et **IA.** V. **SLIAPINTOKH**, *Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R.*, **4**, 637 (1959).

[19] N. N. **BOUBNOV**, L. A. **KIBALKO**, V. F. **TCHÉPALOV** et **IA.** V. **SLIAPINTOKH**, *Optics and Spectroscopy*, **7**, 71 (1959).

[20] H. G. **JELLINEK** et J. J. **BASTIEN**, *Canad. J. Chem.*, **39**, 2056 (1961) ; *Chem. and Ind.*, **44**, 170 (1962).

La réaction se développe suivant le schéma :

$$\begin{tikzcd} E^{*} \arrow[r, "k_1"] & E\cdot H \arrow[r, "k_3"] \arrow[d, "k_2"] & EH_2 \\ & E & \end{tikzcd}$$

où E et $E^{*}$ sont l'éosine, respectivement la forme de base et la forme excitée, et $EH_2$ est le leuco-dérivé. On a constaté que la vitesse de photoblanchissement n'est pas influencée par une variation importante de la concentration de l'oxygène : mais elle diminue rapidement quand la concentration devient presque $1 \sim 2 \times 10^{-5}$ mol/l et que la vitesse de photoblanchissement de l'éosine croît avec l'élévation de la température.

Tchépalov et Sliapintokh [18] en étudiant le produit intermédiaire, la semi-quinone de l'éosine, trouvent que la stabilité de celle-ci est de 20–40 secondes à la température de la chambre.

Enfin, Boubnov et collab., [19] poursuivant la photoréduction du colorant par la méthode de la résonance (ESR), prouvent le caractère biradicalaire et métastable de l'intermédiaire, dont le spectre consiste en un triplet, tandis que d'autres chercheurs [14, 16] arrivent aux mêmes conclusions par des études cinétiques.

L'analyse des résultats obtenus par nous dans le processus de la photopolymérisation de l'acrylonitrile dans la solution aqueuse, en présence de l'éosine comme sensibilisateur et en absence d'un agent réducteur, démontre un mécanisme radicalaire.

Le fait que le rendement et les vitesses de réaction varient avec : les concentrations de l'éosine, les diverses durées d'éclairage (fig. 1 et 2), la concentration du monomère (tableau 1) ou la variation de la température (fig. 4 et 5), explique la formation des radicaux dans la solution comme conséquence de la photoexcitation des molécules du colorant par l'éclairage, le nombre de ces molécules dépendant de la concentration du colorant. Il est à remarquer que malgré l'existence d'une dépendance évidente des conditions étudiées, par rapport à la durée de l'éclairage, les valeurs obtenues après 12 heures d'éclairage sont presque identiques ; ceci peut s'expliquer par un équilibre entre les molécules du colorant photoexcitées et celles qui conduisent à la formation effective des radicaux comme suite de l'interaction avec le monomère, donc à l'initiation de la chaîne macromoléculaire. Probablement que la température détermine une augmentation de l'énergie d'activation des molécules photoexcitées. Malgré cela, la variation des périodes d'induction (le temps nécessaire pour l'apparition d'une faible opalescence dans la masse de la solution) n'explique pas totalement cette supposition, parce qu'à 40°C la période d'induction a une valeur plus grande que celle à 30°C.

Donc n'est pas exclue la possibilité qu'à une température plus élevée (40°) apparaissent des processus d'inhibition de la réaction de polymérisation ; les conversions sont plus faibles que celles obtenues à 30°. La formation supplémentaire des radicaux libres par l'effet thermique ne peut être acceptée parce que les essais de polymérisation de l'acrylonitrile en présence de l'éosine dans l'obscurité, pendant 72 heures à 60°, ainsi que l'éclairage avec des radiations ultraviolettes, en absence du colorant pendant 6 heures à $20^c$ sont restées sans résultat.

Les poids moléculaires des polymères obtenus (fig. 3 et 5) confirment en général les conditions ci-dessus ; la faible diminution de ces derniers après 10 heures d'éclairage a pour cause, probablement, l'effet destructif produit par l'action des radiations ultraviolettes sur le polymère qui existe dans la solution. [20]

Il est évident que la photopolymérisation de l'acrylonitrile en présence de l'éosine comme photosensibilisateur est due à l'interaction entre le colorant photoexcité et le monomère avec formation de radicaux et le processus de polymérisation a lieu par un mécanisme radicalaire de la forme :

$$\begin{tikzcd}
D \arrow[r, "h\nu"] & D^{*} \arrow[r, "+M"] \arrow[d] & R\cdot \arrow[r, "+M"] & RM\cdot \arrow[r] & \text{Polymère} \\
 & \text{Leuco} & & &
\end{tikzcd}$$

Revue Roumaine de Chimie, 9, 627—635 (1964)

Revue Roumaine de Chimie, 9, 637—643 (1964)

# A NOVEL ROUTE TO 3β-HALO-$\Delta^5$-PREGNENE AND $\Delta^{3,5}$-PREGNADIENE DERIVATIVES[1]

FRANCISC HODOŞAN[2], NICOLAE ŞERBAN, IOAN JUDE,
ALEXANDRA POP-GOCAN and ARPÁD BALOGH

Institute of Chemistry of the Academy of the R.P.R., Cluj, Str. Donath 65

*Received June 1, 1964*

By treating 3α, 6α-ditosyloxy-5β-steroids with collidine hydrochloride in dimethylformamide the corresponding 3 β-halo-$\Delta^5$-compounds were obtained. Utilization of alkali iodides in the same solvent led to $\Delta^{3,5}$-dienes as main products.

In a previous paper [3] we mentioned the conversion of the methyl 3α, 6α-ditosyloxy-5β-cholanate (Ia) into 3β-halo-$\Delta^5$-cholenates using as reagents onium halides in dimethylformamide. Shortly afterwards O. Halpern et al. [4] reported that some 3β-halo-$\Delta^5$-pregnenes are potent oral progestogens. Their finding determined us to extend our reaction also on steroids belonging to the pregnane series.

The conversion of the ditosylate Ia into the methyl 3β-chloro-$\Delta^5$-cholenate (IIa) was carried out by using collidine hydrochloride (CHC) in anh. dimethylformamide (DMF) with a yield of about 70 %.[3] The utilization of the DMF as reaction medium was suggested by Bharucha and his co-workers.[5] Investigating the chemical properties of the 3α,6α-ditosyloxy-5β-steroids, they pointed out that the proportion of the two types of compounds, i.e. the $\Delta^5$-3β-substituted derivatives and the $\Delta^{3,5}$-dienes, which usually result under the action of the nucleophiles, depends upon the ratio of the reaction rates at C-3 ($S_N2$) and C-6 (E 1). Conditions which hinder the heterolysis of the 6-OTs group (e.g. an alkaline medium) increase the amount of the $\Delta^5$-3β-substituted compounds to the detriment of the $\Delta^{3,5}$-dienes.

In a moist reaction medium the water can compete with the reagent for the starting substance. This was proved by carrying out the reaction in DMF containing 10% water. In these conditions we obtained from Ia, with CHC, only 50% IIa, besides an important amount of methyl 3β-hydroxy-$\Delta^5$-cholenate.[6] It follows, therefore, that the reaction must be performed in a perfectly anhydrous medium. To what extent the DMF, which is also a nucleophile,[7] participates in the transformation of the starting substance was not elucidated, since we were not able to isolate any by-product whose formation would point to such interference. In exchange, we demonstrated that the end-product IIa does not react with the DMF under the conditions used.

---

[1] These investigations were performed in cooperation with the Chemical and Pharmaceutical Research Institute, Cluj.

[2] To whom correspondence concerning this paper should be addressed.

[3] F. **Hodoşan**, N. **Şerban**, A. **Balogh** and I. **Jude**, *Z. Chem.*, **1**, 29, (1961).

[4] O. **Halpern**, J. A. **Edwards** and J. A. **Zderic**, *Chem. and Ind.*, **1962**, 1571.

[5] K. R. **Bharucha**, G. C. **Buckley**, C. K. **Cross**, L. J. **Rubin** and P. **Ziegler**, *Canad. J. Chem.*, **34**, 982 (1956).

[6] It was demonstrated that this could not be formed by the hydrolysis of the chloro compound IIa under the conditions used.

In the pregnane series the ditosylate Ib was converted, under the above given conditions, into 3β-chloro-$\Delta^5$-pregnene-20-one (IIb) with 50% yield as it was shown in a preliminary paper.[8] The formation of $\Delta^{3,5}$-pregnadiene-20-one (IIIb) as by-product was proved chromatographically.

Starting from the crude 5β-pregnane-3α,6α,17α-triol-20-one 3,6-ditosylate (Ic) we obtained, under the same conditions, a product in which, besides 3β-chloro-$\Delta^5$-pregnene-17α-ol-20-one (IIc), we could identify by thin layer chromatography (see fig. 1A) at least four substances. The less polar was proved to be identical with the $\Delta^{3,5}$-pregnadiene-17α-ol-20-one (IIIc). The chloro compound IIc could not be fully purified; even after repeated recrystallizations from ethanol and acetic acid it remains slightly contaminated with a more polar impurity (see fig. 1B).

The 17α-acetoxy compound IId was prepared by acetylation, in the usual manner, of the crude IIc. The obtained product could be easily purified by recrystallizations; the overall yield from Ic was about 60%.

From the above data it follows that the substitution at C—17 influences probably the yields in 3β-chloro-$\Delta^5$-compounds, more precisely, the ratio of these latter to the corresponding $\Delta^{3,5}$-dienes.[9] This is possible, provided that the two reaction centres (C-3 and C-6) are differently influenced, which seems to be very likely. Such interactions between remote functional groups are well-known and a large number of examples are already described.[10] Since the nature of these long range effects is not yet satisfactorily understood, our investigations in this direction will be continued in the hope that they will contribute to the elucidation of this problem.

In a second series of investigations we examined the reaction between the same ditosyloxy derivatives as before and the anion $I^-$, also in the DMF as reaction medium. As main products we obtained in all cases the $\Delta^{3,5}$-dienes. Thus, starting from the ditosylate Ia and using KI or NaI as reagents we obtained the methyl $\Delta^{3,5}$-coladienate (IIIa) (yield : 46%).[11] Under the same conditions, the compounds Ib and Ic were converted into the $\Delta^{3,5}$-pregnadiene-20-one (IIIb) and $\Delta^{3,5}$-pregnadiene-17α-ol-20-one (IIIc)[12] respectively (yields : 54% and 70%).

---

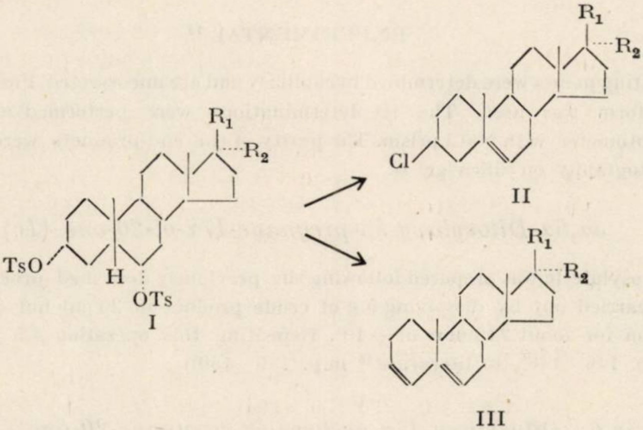
[7] F. C. CHANG and R. T. BLICKENSTAFF, *J. Chem. Soc.*, **80**, 2906 (1958); H. B. HENBEST and W. R. JACKSON, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 954.

[8] F. HODOŞAN, N. ŞERBAN, I. JUDE and A. BALOGH, *Z. Chem.*, **4**, 67 (1964).

[9] This assumption must be verified by detemining, by means of an analytical method, the real amount of chloro compounds formed in these reactions. We are now about to elaborate such a quantitative method utilizable to the analytical determination of the steroidal halo derivatives.

[10] V. SCHWARZ and S. HEŘMANEK, *Chem. and Ind.*, **1960**, 1212; V. SCHWARZ and S. HEŘMANEK, *Tetrahedron Letters*, **1962**, 809; P. E. PETERSON, *Tetrahedron Letters*, **1963**, 181; D. H. R. BARTON, P. MC CAPRA, P. J. MAY and F. THUDIUM, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 1297; M. J. T. ROBINSON and W. B. WHALLEY, *Tetrahedron*, **19**, 2123 (1963); J. MATHIEU, M. LEGRAND and J. VALLS, *Bull. Soc. chim. France*, **1960**, 549; M. PESEZ and J. BARTOS, *Bull. Soc. chim. France*, **1962**, 1928; and so on.

The acetylation of the crude IIIc, followed by chromatographic purification, gave rise to the corresponding 17α-acetoxy compound IIId. Since the transformation of Ic into IIId through IIIc proceeded with an unsatisfactory yield, we raised the problem of the instability of the $\Delta^{3,5}$-dienic system under the reaction conditions used. In order to obtain evidences in favour of this supposition, we treated the methyl $\Delta^{3,5}$-choladienate (IIIa), that is a substance with no acetylable function, with acetic anhydride and *p*-toluenesulfonic acid in acetic acid as solvent. After standing one day at room temperature, two more polar substances were formed, as shown by the thin layer chromatography. The reactivity of the $\Delta^{3,5}$-dienic system under the conditions of an acid catalysed acetylation reaction was thus demonstrated. In order to avoid this inconvenience, we acetylated at first the ditosylate Ic to the corresponding 17α-acetate Id, with a yield of about 82%. The 17α-acetoxylated $\Delta^{3,5}$-diene IIId was then obtained from this latter under the conditions described above, with a yield of about 69%.



$a : R_1 = -CH(CH_3)CH_2CH_2COOCH_3 ; R_2 = H$
$b : R_1 = -CO-CH_3 ; R_2 = H$
$c : R_1 = -CO-CH_3 ; R_2 = OH$
$d : R_1 = -CO-CH_3 ; R_2 = OAc$
$e : R_1 = -CH(CH_3)CH_2CH_2COCH_3 ; R_2 = H$

---

[11] This yield expresses to a smaller extent than the others the real quantity of $\Delta^{3,5}$-diene formed. A very large amount of IIIa remained in the non-crystallizable fraction, being contaminated with by-products having nearly the same polarity ; these impurities might be, as we suspect, some other unsaturated compounds.

[12] O. HALPERN and J. A. ZDERIC, *Chem. and Ind.*, **1962**, 1540.

Attempts to convert the 24-methyl-5β-cholane-3α,6α-diol-24-one ditosylate (Ie) into the corresponding diene IIIe, failed to yield purifiable products.

As to the physiological properties of the described compounds, besides their hormonal activity, the influence on certain organs (thymus, spleen, liver) was studied. [13] The results of these investigations will soon appear in separate papers.

## EXPERIMENTAL [14]

The melting points were determined in capillary and are uncorrected. For rotation measurements chloroform was used. The IR determinations were performed using a Zeiss UR 10 spectrophotometer with NaCl prism. The purity of the end-products were proved by thin layer chromatography on silica gel *G*.

### *3α,6α-Ditosyloxy-5β-pregnane-17α-ol-20-one* (*Ic*)

The ditosylate Ic was prepared following the previously described procedure.[15] The purification was carried out by dissolving 5 g of crude product in 20 ml hot ethanol and keeping the solution for about 24 hours at −10°. Repeating this operation 4.5 g of pure Ic were obtained ; m.p. 146−148° (in literature[16] m.p. 149−150°).

### *3α,6α-Ditosyloxy-17α-acetoxy-5β-pregnane-20-one* (*Id*)

The ditosylate Ic (3 g) was dissolved in 125 ml of acetic acid at 30−40°. After cooling at room temperature 5.5 g of *p*-toluenesulfonic acid were added. The stirred solution was treated with 100 ml of acetic anhydride in small portions (6−8 ml) and allowed to stand at room temperature overnight. The solution was then diluted with about 350 ml of ether, washed three times with conc. NaCl solution, and the ether was removed by distillation. After treatment with about 150 ml of a saturated NaCl solution, it was kept at room temperature overnight. The precipitate was then filtered, washed with water, and dried at room temperature. Recrystallization from ethanol afforded 2.6 g of Id[16]; it decomposes at 155−156° with previous softening at about 115°. Yield : 81.5%. IR spectrum (in KBr) : 1720 (CO), 1740, 1255 $cm^{-1}$(OAc).

$C_{37}H_{48}O_9S_2$ (700.9) *Calcd* : S,9.16. *Found* : S, 9.02%.

### *Methyl 3β-chloro-Δ⁵-cholenate* (*IIa*)

The ditosylate Ia (2 g) and 3 g of collidine hydrochloride (CHC) were heated at 100°, in 20 of ml anh. DMF, for 5 hours. The solution was cooled, diluted with anh. benzene and filtered. The filtrate was evaporated in vacuum to dryness and the residue recrystallized from methanol. A quantity of 0.92 g of IIa (yield : 80%) with m.p. 108−112° was thus obtained.

---

[13] These investigations were carried out by A. **ABRAHAM** et al. in the Physiological department of the Academy of the R.P.R., Cluj, under the leadership of Prof. Dr. A. **PORA**.

[14] The authors are indebted to Mrs. Dr. Maria Ionescu under whose leadership the microanalytical determinations were carried out, and to Mrs. Erika Hamburg for the IR measurements.

[15] F. **HODOŞAN**, A. **BALOGH** and N. **ŞERBAN**, *Studii şi Cercetări Chim. Fil. Cluj*, **12**, 123 (1961).

[16] G. **LANGBEIN** and G. **GRETZSCHMANN**, Ger. Pat. 22.436 ; *Chem. Abstr.*, **59**, 2915b (1963).

An additional recrystallization from the same solvent afforded 0.72 g of IIa with m.p. 114—115° ; a second crop melting at about 111° and weighing 18 mg could be recovered from the mother liquor. The obtained pure product is identical with that described in literature.[17]

$C_{25}H_{39}ClO_2$ (407.0) *Calcd.* : C, 73.77 ; H, 9.66. *Found* : C, 73.70 ; H 9.67 %.

### *3β-Chloro-$\Delta^5$-pregnene-20-one (IIb)*

The ditosylate Ib (4 g) and 6 g of CHC in 40 ml of anh. DMF were heated at 100°C, for 6 hours. The solution was cooled, poured into water, extracted with ether, and the ethereal layer washed with dil. HCl, then with a $NaHCO_3$ solution, and finally again with water. After drying on $MgSO_4$, the solution was evaporated to dryness, and recrystallized two times from methanol ; 0.7 g of IIb melting at 146—147°, $[\alpha]_D = +32.5°$, was thus obtained. From the mother liquors 0.15 g of chloro compound having the same physical constants could be recovered. The uncrystallizable fractions were dissolved in hexan-benzene (2 :1) and chromatographied on 12 g of $Al_2O_3$ (activity II—III). The first fractions eluted with hexan-benzene (about 100 ml) evaporated to dryness and the residue recrystallized from methanol afforded 0.25 g of IIb melting at 142—143°. Overall yield : 1.1 g (52 %). The synthesized product is identical with that described in literature. [18]

$C_{21}H_{31}ClO$ (334.9) *Calcd* : Cl, 10.59. *Found* : Cl, 10.68.

### *3β-Chloro-$\Delta^5$-pregnene-17α-ol-20-one (IIc)*

Crude Ic (2 g) was heated with 3 g of CHC in 40 ml of DMF, at 100°, for 6 hours. The cooled solution was poured into cold water, the formed precipitate filtered and dried at room temperature. The crude product (1.1 g) was recrystallized three times from ethanol and once from acetic acid. The obtained product contains a small quantity of a more polar impurity (see fig. 1B) ; it melts at 186—191°, $[\alpha]_D = -43°$ (dioxane). The elemental analysis gave values slightly above the theoretical ones.

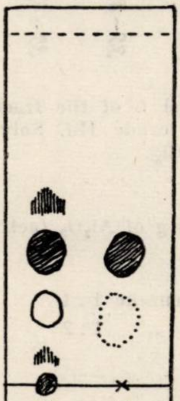


Fig. 1. — Thin layer chromatography on silica gel *G* of the crude (*A*) and recrystallized (*B*) IIc. Solvent : hexane-ether 10 :2 ; reagent : phosphomolibdenic acid.

---

[17] K. YAMASAKI and I. USHIZAWA, *Proc. Japan Acad.*, **28**, 546 (1952).

[18] J. ROMO, M. ROMERO, G. DJERASSI and G. ROSENKRANZ, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 1528 (1951).

### *3β-Chloro-17α-acetoxy-$\Delta^5$-pregnene-20-one (IId)*

Crude IIc (0.7 g) was dissolved in 17.5 ml of acetic acid, and 0.55 g of *p*-toluenesulfonic acid were added. Acetic anhydride (5.5 ml) was then poured into this solution. After standing for one day at room temperature, the solution was poured into ice-water, and the formed precipitate was filtered. After drying, the crude product was recrystallized at first from acetic acid and then from ethanol. The pure product (0.3 g) melted at 215–217° with previous softening at about 212°, $[\alpha]_D = -60°$ (in lit.[4] m.p. 216–218° and $[\alpha]_D = -59°$). The residue recovered from the mother liquors was dissolved in 7 ml of dry benzene, diluted with 3 ml of petroleum ether, and chromatographied on 25 g of $Al_2O_3$ (activity about V). The following fractions (each one of 10 ml) were collected :

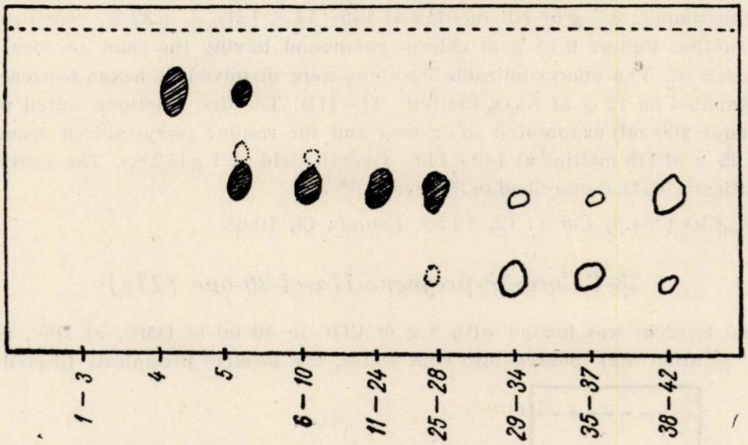


Fig. 2. — Thin layer chromatography on silica gel *G* of the fractions resulted from the column chromatography of the crude IId. Solvent : hexane-ether 10 :3 ; reagent : $SbCl_3$.

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Fractions | no. | 1–24 | eluted | with | petroleum | ether | –benzene | 1 : 1 |
| ,, | ,, | 25–28 | ,, | ,, | ,, | ,, | ,, | 1 : 2 |
| ,, | ,, | 28–34 | ,, | ,, | benzene | | | |
| ,, | ,, | 35–42 | ,, | ,, | ethylic | ether | | |

The estimation of these fractions by thin layer chromatography on silica gel *G* and hexane – ether (10 : 3) as eluent (identification with $SbCl_3$) gave the picture represented in figure 2. By recrystallization of the fractions no. 6–28 from ethanol, 0.16 g of pure IId were obtained. Overall yield : 0.46 g (59 %). IR spectrum (in $CCl_4$) : 1718 (CO), 1738, 1250 cm $^{-1}$ (OAc).

$C_{23}H_{33}ClO_3$ (392.9) *Calcd* : C, 70.30 ; H, 8.46. *Found* : C, 70.57 ; H, 8.57 %.

The fraction no. 4 contains a small quantity of IIId. Attempts to crystallize the fractions no. 35–37 were unsuccessful. The fractions no. 38–42 provided a very small amount of a crystalline product, which was not studied.

### *Methyl $\Delta^{3,5}$-choladienate (IIIa)*

The ditosylate Ia (12 g) was treated with 7.2 g NaI in 90 ml of DMF, and heated at 100°, for 5–6 hours. The cooled solution was poured into water, extracted with ether, and the ethereal layer washed with a $NaHSO_3$ solution and finally with water. After drying on $Na_2SO_4$, the solvent was removed and the residue recrystallized from methanol. Crystals with m.p. 95–97°. Yield : 46 %.

$C_{25}H_{38}O_2$ (370.6) *Calcd.* : C, 81.08 ; H, 10.33. *Found* : C, 80.92 ; H, 10.41 %.

### $\Delta^{3,5}$*-Pregnadiene-20-one (IIIb)*

The ditosylate Ib (4 g) and 8 g of KI in 80 ml of DMF were heated at 100°, for 5 hours. After cooling, the solution was poured into ice-water, extracted with ether, and washed with a $NaHSO_3$ solution, and finally with water. The dried ethereal solution was evaporated to dryness, the residue dissolved in benzene and chromatographied on 30 g of $Al_2O_3$ (activity IV–V). The first fractions (about 200 ml) eluted with petroleum ether-benzene (4 : 1) evaporated and recrystallized from methanol-acetone (2 :1) afforded 0.75 g of IIIb melting at 138–139° with previous softening at about 136°. Additional recrystallization from the same solvent mixture gave rise to an analytical sample melting at 140–142°, $[\alpha]_D = -53°$, $\lambda^{EtOH} = 228$, 235, 243 nm ($\log \varepsilon = 4.34, 4.35, 4.15$) (in lit. [18] m.p. 139–142°, $[\alpha]_D = -52.4°$).

$C_{21}H_{30}O$ (298.5) *Calcd.* : C. 84.49 ; H, 10.13. *Found* : C, 84.10 ; H, 10.02 %.

### $\Delta^{3,5}$*-Pregnadiene-17α-ol-20-one (IIIc)*

The ditosylate Ic (4.5 g) was treated as above. From the crude reaction product by recrystallization from ethanol 1.65 g (77 %) of IIIc were obtained. This product, crystallized in plates, was not completely pure ; it was slightly contaminated with two more polar by-products. An analytical sample was obtained by an additional recrystallization from acetic acid. The pure substance melts very imprecisely between 180 and 190°, $[\alpha]_D = -174°$, $\lambda^{EtOH} =$ 228, 235, 243 nm ($\log \varepsilon = 4.30, 4.33, 4.13$) (in lit. [12] m.p. about 180°, $[\alpha]_D = -178°$).

$C_{21}H_{30}O_2$ (314.5) *Calcd* : C, 80.21 ; H, 9.62. *Found* : C, 80.68 ; H, 9.68 %.

### *17α-Acetoxy-$\Delta^{3,5}$-pregnadiene-20-one (IIId)*

The ditosylate Id (1.9 g) was treated as above. The reaction mixture poured into ice-water gave rise to a crystalline precipitate, which was filtered, washed with $NaHSO_3$ solution and with water. After drying, it was recrystallized from methanol. Yield : 0.67 g (69 %). The substance melts very imprecisely at about 183°, $[\alpha]_D = -161°$, $\lambda^{EtOH} = 228, 234$, 243 nm ($\log \varepsilon = 4.30, 4.33, 4.13$). IR spectrum (in $CCl_4$) : 1718 (CO), 1738, 1250 $cm^{-1}$ (OAc) (in lit. [12] m.p. about 185°C, $[\alpha]_D = -162°$).

$C_{23}H_{32}O_3$ (356.5) *Calcd* : C, 77.49 ; H, 9.05. *Found* : C, 77.75 ; H, 9,35.

## *Methyl Δ5-cholenate (IIIa)*

The dilactone Ia (12 g) was treated with 18 g NaI in 80 ml of DMF, and heated at 100° for 5–6 hours. The cooled solution was poured into water, extracted with ether, and the ethereal layer washed with a $NaHSO_3$ solution and finally with water. After drying on $Na_2SO_4$, the solvent was removed and the residue recrystallized from methanol. Crystals with m.p. 85–87°. Yield: 45%.

$C_{25}H_{40}O_2$ Calculated: C, 81.00; H, 10.83. Found: C, 80.97; H, 10.41 %.

## *Δ5,16-Pregnadien-20-one (IIIb)*

The dilactone Ib (1 g) and 3 g of KI in 30 ml of DMF were heated at 100° for 3 hours. After cooling, the solution was poured into ice-water, extracted with ether, and washed with a $NaHSO_3$ solution, and finally with water. The dried ethereal solution was evaporated to dryness, the residue dissolved in benzene and chromatographed on 20 g of $Al_2O_3$ (activity IV–V). The first fractions (about 200 ml) eluted with petroleum ether-benzene (4 : 1) evaporated and recrystallized from methanol-acetone (2 : 1) afforded 0.75 g of IIIb melting at 128–129° with previous softening at about 125°. Additional recrystallization from the same solvent mixture gave rise to an analytical sample, melting at 140–142°, $[\alpha]_D = -55°$, $\lambda^{EtOH} = 228$, 235, 243 mμ (log ε = 4.24, 4.25, 4.13) (lit.[18] m.p. 139–142°, $[\alpha]_D = -32.4°$).

$C_{21}H_{30}O$ (298.5) Calcd.: C, 84.51; H, 10.13. Found: C, 84.10; H, 10.02 %.

## *Δ5,[illegible]-Pregnadiene-17α-ol-20-one (IIIc)*

The dilactone Ic (1.5 g) was treated as above. From the crude reaction product by recrystallization from ethanol 1.0 g (67%) of IIIc were obtained. This product, crystallized in plates, was not completely pure; it was slightly contaminated with two more polar by-products. An analytical sample was obtained by an additional recrystallization from acetic acid. The pure substance melts very imprecisely between 180 and 190°, $[\alpha]_D = -171°$, $\lambda^{EtOH} = 228$, 235, 243 mμ (log ε = 4.20, 4.22, 4.13) (lit.[19] m.p. about 180°, $[\alpha]_D = -174°$).

$C_{21}H_{30}O_2$ (314.5) Calcd.: C, 80.21; H, 9.62. Found: C, 80.13; H, 9.48 %.

## *17α-Acetoxy-Δ5,[illegible]-pregnadiene-20-one (IIId)*

The dilactone Id (1.0 g) was treated as above. The reaction mixture poured into ice-water gave rise to a crystalline precipitate, which was filtered, washed with $NaHSO_3$ solution and with water. After drying, it was recrystallized from methanol. Yield 0.7 g (67%). The substance melts very imprecisely at about 180°, $[\alpha]_D = -143°$, $\lambda^{EtOH} = 228$, 235, 243 mμ (log ε = 4.20, 4.22, 4.12). IR spectrum (in $CCl_4$): 1735 (OAc), 1708, 1250 cm⁻¹ (lit.[20] m.p. about 180°, $[\alpha]_D = -142°$).

$C_{23}H_{32}O_3$ (356.5) Calcd.: C, 77.49; H, 9.05. Found: C, 77.13; H, 9.25.

Revue Roumaine de Chimie, 9, 645—649 (1964)

# GELATINIERUNG DES NATRIUMSTEARATHYDROSOLS IM ELEKTRISCHEN FELDE

OSWALD L. HÖRER *)

Laboratorium für Kolloidchemie, Forschungszentrum für organische Chemie
der Akademie der RVR, Spl. Independenţei 89, Bukarest

*Eingegangen am 20. Mai 1964*

Die dilatometrische Kinetik der Gelatinierung des Natriumstearathydrosols in einem schwachen elektrischen Felde weist, bei Konzentrationen die 0,1 M übertreffen, eine geringe Verzögerung auf, die die Änderung der Mizellenstruktur des unterkühlten Hydrosols widerspiegelt.

## EINLEITUNG

Um den Einfluß der Form der kolloidalen Einheiten auf die formelle Kinetik [1] des Vorganges widerzugeben, müßte sich die Orientierung der Mizellen im elektrischen Felde eines unterhalb der Gelatinierungstemperatur gekühlten Natriumstearathydrosols durch Veränderung der Bildungs- und Wachstumsgeschwindigkeit der Koagelteilchen äußern. Da die Veränderung des spezifischen Volumens während des Koagelbildungsprozesses bedeutend ist, wurde die dilatometrische Methode zur Verfolgung der Wirkung des elektrischen Feldes gewählt.

## EXPERIMENTELLER TEIL

Bild 1 stellt das Schema des Dilatometers dar, das zur Verfolgung der Wirkung des elektrischen Feldes auf die Koagelbildungskinetik gebaut wurde. Die positive Elektrode besteht aus einer 6 mm starken rostfreien Stahlstange *O*. Die negative Elektrode wird von der Quecksilberschicht in der Doppelwand des Dilatometerkörpers *D*, durch Vermittlung des Kontaktfadens *E* dargestellt. Das Dilatometer wird durch Zuschrauben der Mutter *p* verdichtet, wobei die Teflon-Garnitur *T* auf den konischen Teil der Elektrode *O*, durch Vermittlung des Zylinders *c*, gepreßt wird. Der aus rostfreiem Stahl verfertigte, mit wasserfestem Kitt an den Dilatometerkörper befestigte Bauteil *B* sichert durch die Öffnung *o* die Verbindung mit der auswechselbaren, kalibrierten Kapillare *C*, die durch Andrücken, mit Hilfe der Mutter *P*, auf eine Teflon-Garnitur dichtgemacht wird. Die Schraubenwindungen des Bauteils *B* und des an die Kapillare geklebten Ringes *i* sind entgegengesetzten Sinnes. Der Temperierungsmantel *M* ist mit einem Behälter *R* für das Thermometer versehen. Das ausgezogene und an der Spitze leicht gerundete Rohr *I* gestattet die bequeme Unterbrechung der Quecksilbersäule.

---

*) Gegenwärtige Anschrift : Laboratorium für physikalische Chemie, Institut für Inframikrobiologie der Akademie der RVR, Şos. Mihai Bravu Nr. 285, Bukarest.

[1] E. ANGELESCU und O. L. HÖRER, *Studii şi Cercetări Chim. Acad. R.P.R.*, **10**, 325, 337 (1962); *Rev. Chim. Acad. R.P.R.*, **8**, 87 (1963).

Das In-Betrieb-Setzen des Dilatometers verläuft folgenderweise : Das oberhalb des Gelatinierungspunktes temperierte und mit dem offenen Ende nach oben gerichtete Dilatometer wird aufgefüllt, wobei die Öffnung *o* geschlossen bleibt ; das Quecksilber wird eingegossen ; die Elektrode *O* wird eingeführt und durch Anziehen der Garnitur *T*, nach sorgfältiger Entfernung der Luftblasen, befestigt ; das Dilatometer wird umgekippt und um einige °C oberhalb der verwendeten Höchsttemperatur erwärmt, wobei die volle Garnitur der Öffnung *o* mit einer gelöcherten vertauscht und die mit Quecksilber gefüllte Kapillare *C* angepaßt wird. Die Unterbrechung der Quecksilbersäule und ihre Trennung vom Quecksilberüberschuß im Behälter am oberen Ende der Kapillare werden durch das Eintauchen des Rohres *I* bei gewünschter Temperatur während des Abkühlens erzielt. Dieses gestattet die Wiederholung vieler Erwärmungen und Unterkühlungen, ohne nochmaliges Einstellen des Quecksilberniveaus.

Die Temperaturübergänge und die Temperierung wurden mit Hilfe zweier Höppler-Ultrathermostaten, über einer Doppel-Klemme [1] durchgeführt. Ein stabilisierter Hochspannungsgleichrichter von 600 bis 2000 V wurde zur Erzielung des elektrischen Feldes verwendet. Das Quecksilberniveau in der Kapillare wurde mit einer Genauigkeit von ± 0,005 cm, mit Hilfe eines Phylatex-Kathetometers bestimmt. Nach Erwärmung des Systems auf eine genügend hohe Temperatur um die Gelstruktur vollkommen zu zerstören, wurde die Unterkühlung durch Abschrecken und Temperierung bei der gewünschten Temperatur mit einer Konstanz von ± 0,02° durchgeführt.

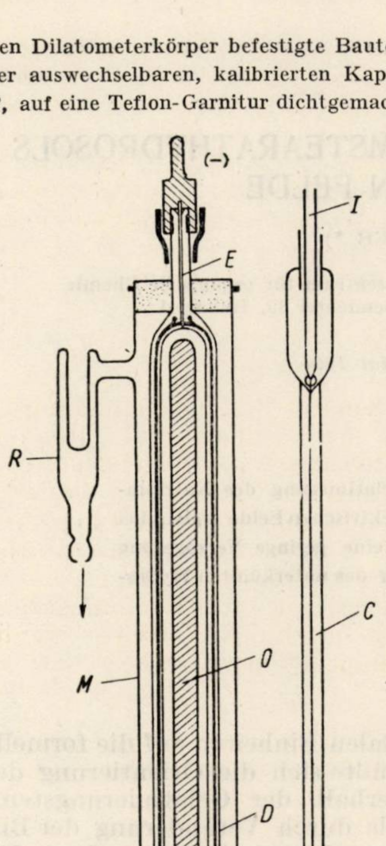


Bild 1. — Dilatometer mit elektrischem Feld : *E*, Kontaktfaden ; *R*, Thermometerbehälter ; *I*, Rohr zur Unterbrechung der Quecksilbersäule ; *M*, Temperierungsmantel ; *C*, Kapillare ; *O*, Elektrode ; *D*, doppelwandiger Dilatometerkörper mit Quecksilberelektrode ; *B*, Anschlußteil ; *o*, Öffnung ; *i*, Ring ; *P*, Mutter ; *T*, Teflon-Garnitur ; *c*, Zylinder ; *p*, Mutter.

In Bild 2 sind die Ergebnisse der dilatometrischen Kinetik der Gelatinierung des 0,05, 0,11 und 0,29 molalen Natriumstearathydrosols (aus Riedel de Haën Erzeugnis, in dreimaldestilliertem und entlüftetem Wasser hergestellt) widergegeben, ohne elektrisches Feld und bei einer Spannung von 2000 V. Spannungen von 600, 1000 und 1 500 V verursachten keine merkbaren Kinetikveränderungen. Damit die Kurven, welche den verschiedenen Konzentrationen entsprechen, sich nicht überlagern, wurden die Abszissen verschoben aufgetragen. Die spezifische Zusammenziehung (cm/Mol/1000 g) der Quecksilbersäule wurde als Funktion des Logarithmus der Temperierungsdauer bei der Unterkühlungstemperatur dargestellt. Nur die Kurven, deren Induktionsperioden zwischen 8 und 25 Min. lagen, wurden aufgezeichnet.

## DISKUSSION

Die Kurven der dilatometrischen Kinetik des Koagelbildungsprozesses in Natriumstearathydrosolen, in Abwesenheit und Gegenwart des elektrischen Feldes, führen zur Systematisierung folgender Bemerkungen, die sich auf den studierten Konzentrationsbereich beziehen:

— die Koagelbildungstemperatur steigt, den neuesten Literaturangaben entsprechend, [2] eintönig mit der Natriumstearatkonzentration;

— die scheinbare Aktivierungsenergie des Koagelbildungsprozesses wurde aus der Veränderung des Logarithmus der Unterkühlungsdauer, bei der die gleichen spezifischen Zusammenziehungen erreicht werden, mit dem reziproken Wert der Unterkühlungstemperatur berechnet und weist folgende Durchschnittswerte auf:

$c = 0{,}05$ M — $E = (7{,}5 \pm 0{,}4) \cdot 10^4$ Kal/Mol (mit und ohne Feld)
$c = 0{,}11$ M — $E = (10{,}3 \pm 0{,}3) \cdot 10^4$ Kal/Mol (mit und ohne Feld)
$c = 0{,}29$ M — $E = (7{,}9 \pm 0{,}7) \cdot 10^4$ Kal/Mol (ohne Feld)
$c = 0{,}29$ M — $E = (8{,}0 \pm 0{,}7) \cdot 10^4$ Kal/Mol (mit Feld)

— das Maximum der Aktivierungsenergie das der 0,11 molalen Konzentration entspricht, fällt ungefähr mit dem von Banerji und Ghosh [3] gefundenen Hysteresismaximum zusammen, sowie auch mit dem Minimum der Gelatinierungswärme [4]; die spezifische Zusammenziehung der vollkommenen Gelatinierung weist den scheinbar niedrigsten Wert bei der 0,11 molalen Konzentration auf (Bild 2).

Diese Bemerkungen bezeugen den vorherrschenden Einfluß der Aktivierungsenthalpie auf die Veränderung der Aktivierungsenergie des Koagelbildungsprozesses, da das Minimum der Kristallisierungsenthalpie dem Maximum der Aktivierungsenergie entspricht.

Die Tatsache, daß die scheinbare Aktivierungsenergie der Gelatinierung nicht eintönig, wie im Falle anderer ähnlicher Systeme, [5] mit der

---

[2] A. I. YURZHENKO und G. F. STOROZH, *Kolloid. Zhur.*, **22**, 376 (1960).

[3] S. BANERJI und S. GHOSH, *Z. anorg. Chem.*, **194**, 305 (1930).

[4] E. L. LEDERER, *Kolloid-Z.*, **57**, 16 (1931); E. ANGELESCU und D. M. POPESCU, *Kolloid-Z.*, **66**, 175 (1934).

[5] M. PRASAD, G. S. HATTIANGDI und C. V. VISHVANATH, *Proc. Indian Acad. Sci.*, **A 21**, 56 (1945); G. S. HATTIANGDI, *J. Colloid Sci.*, **3**, 207 (1947); S. P. MUSHRAN und S. GHOSH, *Kolloid-Z.*, **158**, 133 (1958).

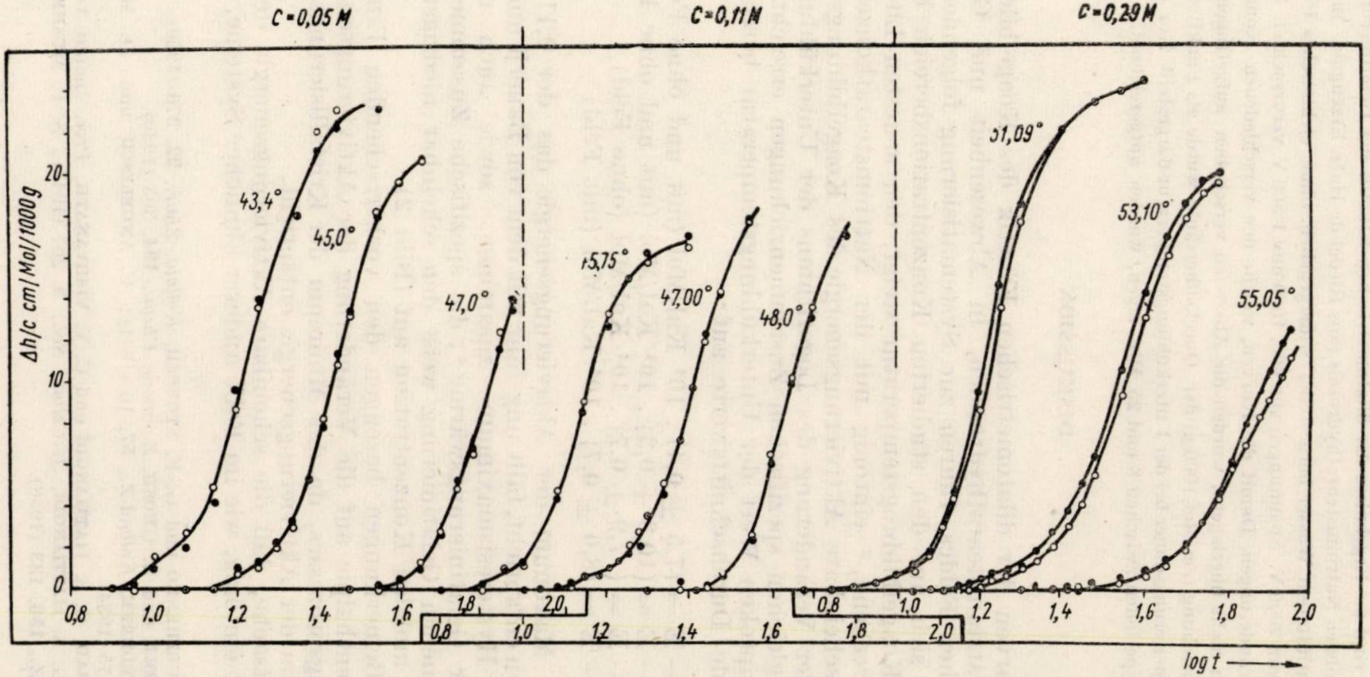


Bild 2. – Die Kinetik des Koagelbildungsprozesses im Natriumstearathydrosol bei den Konzentrationen 0,05, 0,11 und 0,29 M. Die spezifische Zusammenziehung der Quecksilbersäulehöhe pro Mol-Konzentration des Na-Stearats (cm/Mol/1000 g) als Funktion des Logarithmus der Unterkühlungsdauer (in Minuten), für die angegebenen Temperaturen. (•) – ohne elektrisches Feld, (○) – mit elektrischem Feld.

Konzentrationsvergrößerung ansteigt, deutet auf eine tiefgehende Strukturveränderung des Systems im Gebiet der 0,1 molalen Konzentration.

Die Wirkung des elektrischen Feldes macht sich eben oberhalb dieser Konzentration und insbesondere durch die Verspätung der Keimbildung bemerkbar, indem es die Kurven die Abszisse entlang, höheren Werten zu, verschiebt. Da die Kurven in Bild 2 spezifische Zusammenziehungen darstellen, wird die Möglichkeit eines Artefaktes im Vergleich der Kinetik bei verschiedenen Konzentrationen, was auf die Verschiedenheit der Beobachtungsmaßstäbe zurückzuführen wäre, ausgeschlossen.

Es muß hervorgehoben werden, daß die 0,05 und 0,11 molal-Konzentrationen einer einzigen isokinetischen Reihe angehören, wobei die Kurven, wie im Falle der Kristallisation geschmolzener Polymere, [6] parallel verlaufen; die Kurven, die der 0,29 molal-Konzentration entsprechen, weisen eine sichtbare Abhängigkeit der Bildungs- und Wachstumsgeschwindigkeit der Koagelkeime von der Dauer des Prozesses auf, die desto stärker zum Ausdruck kommt, je höher die Unterkühlungstemperatur liegt.

Es ergibt sich also daß, während der der Koagelbildung vorangehenden Phase, der sogenannten Induktionsperiode, eine strukturelle Verwandtschaft der Systeme besteht, welche den ersten beiden Konzentrationen entspricht.

Schlußfolgernd ist zu entnehmen, daß die Struktur der an der Koagelbildung teilnehmenden Mizellen das Ergebnis eines dynamischen Assoziation-Dissoziationgleichgewichts ist, das von der Temperatur, der Konzentration und äußeren Kraftfeldern, in unserem Falle des elektrischen, stark abhängt.

Dieses läßt sich durch die Bildung der übereinandergeschichteten Mizellen, vom sogenannten „sandwich"-Typus erklären [7] und bestätigt die Stauffsche [8] Theorie der kontinuierlichen, konzentrationsabhängigen Übergänge von einem Typus der Assoziationsmizellen zum anderen.

[6] L. MANDELKERN, *Chem. Rev.*, **56**, 903 (1956).

[7] W. PHILIPPOFF, *Kolloid-Z.*, **96**, 255 (1941).

[8] J. STAUFF, *Kolloid-Z.*, **96**, 251 (1941).

Revue Roumaine de Chimie, **9**, 651—662 (1964)

# THERMOCHROMATOGRAPHIE SUR PAPIER. IV *). INFLUENCE DES ANIONS SUR LA VITESSE DE MIGRATION DU $Cu^{2+}$ DANS LA CHROMATOGRAPHIE SUR PAPIER À GRADIENT DE TEMPÉRATURE

CANDIN LITEANU et SIMION GOCAN

Faculté de Chimie de l'Université « Babeş-Bolyai » et Institut Pédagogique de Cluj

*Reçu le 13 juin 1964*

On a étudié l'influence des anions ($Cl^-$, $NO_3^-$, $SO_4^{2-}$ et $CH_3COO^-$) sur la vitesse de migration du $Cu^{2+}$ à gradient de température. On a employé les développants : n-butanol saturé de HCl 3 N et n-butanol saturé de $CH_3COOH$ 4 N.

## 1. INTRODUCTION

En général, l'influence des anions sur la vitesse de migration des cations est peu étudiée dans la littérature et les observations des divers auteurs semblent contradictoires.

I. A. Lewis et I. M. Griffiths[1] ont constaté que les anions n'influencent pas la migration des cations. De même M. T. Beck[2] en étudiant l'influence des anions dans les séparations chromatographiques sur la migration des cations des chlorures, des azotates et des sulfates de cobalt et du fer trivalent à éther et à pyridine, n'a constaté aucune différenciation.

F. H. Pollard et ses collaborateurs[3] ont fait des développements avec de l'alcool butylique et de l'acide acétique ; ils ont constaté une variation des valeurs $R_F$ des ions du cuivre en fonction des anions utilisés. De même A. R. Vasudeva et V. A. Narayan[4, 5] ont séparé par la chromatographie des mélanges de sulfates, chlorures et azotates, ou bien des sulfates, chlorures et acétates de cuivre et de cadmium en utilisant comme éluant de l'alcool butylique saturé d'acide acétique 4 N ; ils ont constaté une différence entre les valeurs $R_F$ pour le même cation en fonction de l'anion employé. Des résultats similaires ont été obtenus à l'aide de quelques au-

---

*) Note III, C. Liteanu et S. Gocan, *Rev. Chim. Acad. R.P.R.*, **7**, 1041 (1962).

[1] J. A. Lewis et J. M. Griffiths, *Analyst*, **74**, 388 (1951).

[2] M. T. Beck, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **3**, 187 (1953).

[3] F. H. Pollard, J. F. McOmie et J. M. Elbeih, *J. Chem. Soc.*, **1951**, 470.

[4] A. R. Vasudeva et V. A. Narayan, *Naturwiss.*, **42**, 439 (1955).

[5] A. R. Vasudeva, V. A. Narayan et M.R.A. Rao, *Current Sci.*, **24**, 158 (1955).

tres éluants préparés par la substitution, à l'alcool butylique, d'un autre alcool supérieur. Le remplacement de l'acide acétique par l'acide chlorhydrique (3 N) mène à des résultats différents, en obtenant les mêmes valeurs $R_F$ pour les mêmes cations, quel que soit l'anion.

G. Sommer[6] a étudié d'une manière plus détaillée l'influence des anions sur la migration des cations. Pour étudier cette influence il propose deux méthodes : 1) la chromatographie des métaux sous forme de sels différents, et 2) l'égouttement à plusieurs reprises du métal dissous en chlorure — quantité 30 µg — et puis, après l'essorage, l'addition à chaque résidu d'une goutte contenant 300 µg, d'un autre anion (Na étant le cation). Il a employé les anions : $SO_4^{2-}$, $NO_3^-$, $PO_4^{3-}$, $CH_3COO^-$ et $C_2O_4^{2-}$, et comme éluants : de l'alcool méthylique, HCl (d = 1,19) et de l'eau (80 :10 :10). Dans chaque cas, pour le même cation, il a obtenu des valeurs $R_F$ invariables, indépendamment de l'anion.

Etant donné, d'une part, que le problème de l'influence de l'anion sur les valeurs $R_F$ , voire sur la vitesse de migration dans la chromatographie isotherme sur papier, ne peut être considéré comme pleinement élucidé et, d'autre part, qu'il n'a pas même été abordé dans la chromatographie à gradient de température, nous considérons qu'une étude ayant pour objet ce problème serait utile au point de vue théorique et pratique.

Nous allons exposer maintenant les résultats expérimentaux de nos recherches :

## 2. APPAREILS ET MÉTHODE DE TRAVAIL

Le développement à gradient de température et dans des conditions isothermes a été exécuté au moyen de l'installation de la figure 1, qui est un peu modifiée par rapport à l'installation décrite antérieurement par nous,[7] à savoir : la différence de température est enregistrée à l'aide de deux thermomètres (ayant la précision de 0,1°) introduits dans l'éprouvette de développement : dans l'éluant se trouve celui qui enregistre la température ($t_i$) et l'autre, à la partie supérieure, à la hauteur ($h$) voulue par rapport au niveau de l'éluant. Le thermomètre supérieur est introduit par un bouchon de plexiglas étanche. Il sert à marquer la température dans la partie supérieure du récipient ($t_s$), tandis que la température du bain inférieur doit rester constante — à une précision de ± 0,1° — grâce à une spirale de cuivre introduite dans le bain par laquelle s'écoule de l'eau provenant d'un thermostat.

Pour étudier l'influence des anions sur la vitesse de migration des cations à gradient de température on a utilisé des solutions M/50 de : $CuCl_2$, $Cu(NO_3)_2$, $CuSO_4$ et $Cu(CH_3COO)_2$. Pour le développement on a employé des éluants comme : n-butanol saturé de HCl 3 N et n-butanol saturé de $CH_3COOH$ 4 N.

Tous les développements ont été exécutés sur papier chromatographique Whatman n° 1. Les bandes de papier ont eu les dimensions 3 × 16 cm, sa ligne de départ (start) a été établie à 2 cm du niveau de l'éluant, tandis que la distance entre elle et le front du développant a été fixée, pour tous les cas, égale à 10 cm. Sur chaque chromatogramme ont été appliqués quatre spots contenant les anions : $Cl^-$, $SO_4^{2-}$, $CH_3COO^-$ et $NO_3^-$ ayant un diamètre maximum de 0,5 cm. La solution à analyser étant appliquée, on a fait sécher le papier chromatographique à l'aide d'une lampe à radiations infrarouges ; ensuite il a été introduit dans le dispositif de développement. Le régime de travail établi, on l'a introduit par le bout inférieur dans l'éluant. Chaque fois le développement s'est produit dans les quatre dispositifs chromatographiques simultanément et dans des conditions identiques.

---

[6] G. SOMMER, *Z. analyt. Chem.*, **147**, 241 (1955).

[7] C. LITEANU et S. GOCAN, *Rev. Chim. Acad. R.P.R.*, **7**, 1041 (1962).

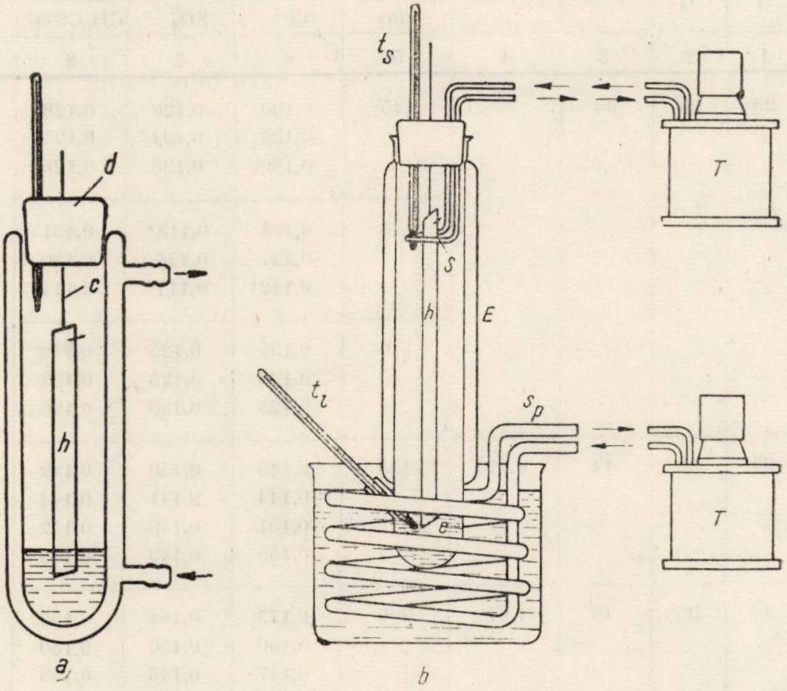


Fig. 1. — Schéma d'appareillage utilisé pour chromatographie à gradient de température (thermochromatographie)
($t_i$ = thermomètre inférieur, $t_s$ = thermomètre supérieur, $s$ = spirale de verre, $s_p$ = spirale de cuivre, $T$ = thermostats, $e$ = éluant, $E$ = éprouvette avec parois doubles).

Après le développement le chromatogramme a été séché à l'aide d'une lampe à radiations infrarouges ; ensuite on lui a appliqué une solution d'acide rubéanique pulvérisée (solution 0,5 % en alcool éthylique 96 %).

## 3. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Les résultats obtenus par l'étude de l'influence des anions ($Cl^-$, $NO_3^-$, $SO_4^{2-}$ et $CH_3COO^-$) sur la vitesse de migration de $Cu^{2+}$ en gradient de température dans le développement au moyen de l'éluant n-butanol saturé de HCl 3 N, sont indiqués dans le tableau 1.

Les données fournies par le développement au moyen de l'éluant : n-butanol saturé de $CH_3COOH$ 4 N sont passées dans le tableau 2.

*Tableau 1*

**Les valeurs $R_F$ pour quelques sels de $Cu^{2+}$ en fonction de gradient de température. Eluant n-butanol saturé de HCl 3N. papier Whatman n°1, développement ascendant**

| N° crt. | Temp. °C |  | $l$ (cm) | Grad. $t$ (°C/cm) | Temp. min. ($h = 12$ cm) | $R_F$ $Cu^{2+}$ |  |  |  |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
|  | $t_j$ | $t_s$ |  |  |  | $Cl^-$ | $SO_4^{2-}$ | $CH_3COO^-$ | $NO_3^-$ |
|  | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| 1 | 20 | 20 | 14 | – | 145 | 0,130 | 0,128 | 0,128 | 0,129 |
|  |  |  |  |  |  | 0,126 | 0,124 | 0,125 | 0,123 |
|  |  |  |  |  |  | 0,130 | 0,128 | 0,126 | 0,126 |
|  |  |  |  |  | 143 | 0,118 | 0,118* | 0,131 | 0,127 |
|  |  |  |  |  |  | 0,127 | 0,126 | 0,120 | 0,119 |
|  |  |  |  |  |  | 0,112* | 0,117* | 0,117 | 0,121 |
|  |  |  |  |  | 146 | 0,125 | 0,125 | 0,119 | 0,119 |
|  |  |  |  |  |  | 0,128 | 0,123 | 0,123 | 0,117 |
|  |  |  |  |  |  | 0,125 | 0,130 | 0,120 | 0,122 |
| 2 | 20 | 30 | 14 | 0,715 | 185 | 0,146 | 0,150 | 0,149 | 0,147 |
|  |  |  |  |  |  | 0,144 | 0,141 | 0,144 | 0,144 |
|  |  |  |  |  |  | 0,151 | 0,156 | 0,152 | 0,154 |
|  |  |  |  |  |  | 0,155 | 0,143 | 0,145 | 0,140 |
| 3 | 20 | 35 | 14 | 1,07 | 200 | 0,173 | 0,161 | 0,150 | 0,160 |
|  |  |  |  |  |  | 0,150 | 0,150 | 0,150 | 0,150 |
|  |  |  |  |  |  | 0,147 | 0,146 | 0,153 | 0,153 |
|  |  |  |  |  |  | 0,156 | 0,152 | 0,151 | 0,143 |
| 4 | 20 | 40 | 14 | 1,43 | 280 | 0,180 | 0,187 | 0,189 | 0,186 |
|  |  |  |  |  |  | 0,184 | 0,187 | 0,192 | 0,200 |
|  |  |  |  |  |  | 0,203 | 0,200 | 0,197 | 0,191 |
|  |  |  |  |  |  | 0,207 | 0,206 | 0,208 | 0,210 |
| 5 | 20 | 45 | 14 | 1,78 | 340 | 0,230 | 0,223 | 0,222 | 0,220 |
|  |  |  |  |  |  | 0,232 | 0,232 | 0,225 | 0,214 |
|  |  |  |  |  |  | 0,210 | 0,225 | 0,219 | 0,212 |
|  |  |  |  |  |  | 0,250 | 0,245 | 0,256* | 0,237 |
| 6 | 20 | 50 | 14 | 2,14 | 410 | 0,250 | 0,260 | 0,260 | 0,251 |
|  |  |  |  |  |  | 0,267 | 0,273 | 0,275 | 0,243 |
|  |  |  |  |  |  | 0,256 | 0,267 | 0,255 | 0,255 |
|  |  |  |  |  |  | 0,296 | 0,285 | 0,300 | 0,258 |

*) Valeurs éliminées du calcul du $R_F$ du tableau 3.

*Tableau 2*

**Les valeurs $R_F$ pour quelques sels de $Cu^{2+}$ en fonction de gradient de température. Eluant n-butanol saturé de $CH_3-COOH$ 4N, papier Whatman nº 1, développement ascendant**

| Nº crt. | Temp. °C | | $l$ (cm) | Grad. $t$ (°C/cm) | Temp. min. (h=12 cm) | $R_F$ | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $t_j$ | $t_s$ | | | | $Cl^-$ | $SO_4^{2-}$ | $CH_3COO^-$ | $NO_3^-$ |
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| 1 | 20 | 20 | 13,5 | — | 132 | 0,115 | 0,090 | 0,137 | 0,122 |
| | | | | | | 0,120 | 0,095 | 0,134 | 0,125 |
| | | | | | | 0,110 | 0,092 | 0,128 | 0,120 |
| | | | | | | 0,115 | 0,089 | 0,134 | 0,110* |
| | | | | | 133 | 0,123 | 0,091 | 0,136 | 0,122 |
| | | | | | | 0,116 | 0,090 | 0,125 | 0,131 |
| | | | | | | 0,119 | 0,096 | 0,128 | 0,124 |
| | | | | | | 0,138* | 0,115* | 0,148* | 0,131 |
| | | | | | 135 | 0,109 | 0,094 | 0,128 | 0,129 |
| | | | | | | 0,104* | 0,088 | 0,129 | 0,117 |
| | | | | | | 0,102* | 0,092 | | |
| 2 | 20 | 30 | 13,5 | 0,74 | 150 | 0,130 | 0,115 | 0,154 | 0,149 |
| | | | | | | 0,132 | 0,105* | 0,141 | 0,150 |
| | | | | | | 0,136 | 0,114 | 0,165 | 0,147 |
| | | | | | | 0,138 | 0,112 | 0,159 | 0,149 |
| 3 | 20 | 35 | 13,5 | 1,11 | 161 | 0,143 | 0,122 | 0,151 | 0,149 |
| | | | | | | 0,146 | 0,136 | 0,168 | 0,156 |
| | | | | | | 0,137 | 0,117 | 0,158 | 0,154 |
| | | | | | | 0,137 | 0,130 | 0,164 | 0,157 |
| 4 | 20 | 45 | 13,5 | 1,85 | 190 | 0,174 | 0,153 | 0,182 | 0,175 |
| | | | | | | 0,160 | 0,153 | 0,195 | 0,167 |
| | | | | | | 0,175 | 0,151 | 0,187 | 0,166 |
| | | | | | | 0,172 | 0,152 | 0,188 | 0,170 |
| 5 | 20 | 56 | 13,5 | 2,66 | 319 | 0,230 | 0,224 | 0,294 | 0,266 |
| | | | | | | 0,239 | 0,207* | 0,262* | 0,250 |
| | | | | | | 0,265* | 0,233 | 0,290 | 0,279 |
| | | | | | | 0,228 | 0,226 | 0,292 | 0,273 |
| 6 | 20 | 65 | 13,5 | 3,33 | 442 | 0,374 | 0,345 | 0,435 | 0,351 |
| | | | | | | 0,365 | 0,360 | 0,420 | 0,365 |
| | | | | | | 0,355 | 0,343 | 0,410 | 0,370 |
| | | | | | | 0,373 | 0,352 | 0,431 | 0,380 |

*) Valeurs éliminées du calcul du $R_F$ du tableau 4.

## 4. MISE EN ŒUVRE MATHÉMATIQUE DES DONNÉES EXPÉRIMENTALES

La première question qui s'impose est celle de l'élimination des résultats incertains fournis par les données d'ordre expérimental (voir les tableaux 1 et 2). On a proposé plusieurs critères pour distinguer parmi les résultats supposés douteux ceux qui peuvent, ou qui ne peuvent pas être éliminés du calcul de la moyenne. Voici un de ces critères [8] où l'on emploie la variable $t$ de la distribution Student.

Par exemple dans les déterminations :

$$R_{F_1},\ R_{F_2},\ R_{F_3} \ldots,\ R_{F_d} \ldots,\ R_{F_n}$$

$R_{F_d}$ semble s'écarter le plus.

Nous ferons la moyenne arithmétique des $n'$ résultats non douteux :

$$\overline{R}_F = \frac{\sum_{i=1}^{n'} R_{F_i}}{n'}, \qquad (1)$$

ensuite nous calculerons la dispersion en ne prenant en considération que les $n'$ déterminations non douteuses :

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n'} (\overline{R}_F - R_{F_i})^2}{n' - 1} \qquad (2)$$

et la valeur de $t$ sera calculée à l'aide de la formule :

$$t = \frac{|\overline{R}_F - R_{F_d}|}{s_0 \sqrt{\frac{n' + 1}{n}}} \qquad (3)$$

où $s_0 = \sqrt{s^2}$ (dans ce cas $n_2 = 1$).

Si $t \geqslant t_{k,\alpha}$ (pour la certitude choisie $\alpha$), ce résultat doit être éliminé du calcul de la moyenne ; dans le cas contraire sera maintenu dans la suite.

Il faut au moins trois déterminations pour pouvoir appliquer ce procédé.

Quand il y a plusieurs déterminations douteuses, on applique à chacune la méthode indiquée. Dans un cas semblable on met d'abord en discussion le résultat le plus écarté de la moyenne arithmétique. Si celui-ci se révèle non douteux, les autres résultats seront eux aussi évidemment non douteux (pour la certitude choisie $\alpha$).

Les valeurs de $t_{k,\alpha}$ en fonction du nombre des degrés de liberté $k$, et de la certitude $\alpha$, figurent dans des tableaux spéciaux. [9]

---

[8] E. G. GRACHEVA, *Zhur. analit. Khim.*, 7, 51 (1952).

[9] W. J. YOUDEN, « Statistical Methods for Chemists », John Wiley & Sons, New York, 1955, p. 119.

Les valeurs $R_F$ marquées d'astérisques des tableaux 1 et 2 ont été éliminées du calcul de la moyenne arithmétique, le $t$ calculé pour ces valeurs étant plus grand que $t_{k,\alpha}$ pour la certitude choisie $\alpha$ ($\alpha = 0{,}95$).

On a calculé ensuite les $R_F$ moyens, sans les valeurs douteuses. On a également calculé les dispersions correspondant à la formule (2).

Les résultats obtenus ont été passés dans les tableaux 3 et 4 et les figures 2 et 3.

*Tableau 3*

**Les dispersions $s^2$ et les valeurs moyennes $\overline{R}_F$ pour les résultats du tableau 1**

| Nº crt. | Grad. temp. °C/cm | Cu²⁺ | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $\overline{R}_F$ | $s^2.10^6$ | $n$ | $\overline{R}_F$ | $s^2.10^6$ | $n$ | $\overline{R}_F$ | $s^2.10^6$ | $n$ | $\overline{R}_F$ | $s^2.10^6$ | $n$ |
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 |
| 1 | — | 0,127 | 15,5 | 8 | 0,126 | 6,33 | 7 | 0,123 | 21,5 | 9 | 0,122 | 17 | 8 |
| 2 | 0,715 | 0,149 | 24,66 | 4 | 0,147 | 47,3 | 4 | 0,147 | 14 | 4 | 0,146 | 35 | 4 |
| 3 | 1,07 | 0,156 | 120 | 4 | 0,152 | 40,3 | 4 | 0,151 | 2 | 4 | 0,151 | 30 | 4 |
| 4 | 1,43 | 0,193 | 162 | 4 | 0,195 | 91,3 | 4 | 0,196 | 70 | 4 | 0,196 | 112,3 | 4 |
| 5 | 1,78 | 0,230 | 314 | 4 | 0,231 | 99 | 4 | 0,222 | 9 | 3 | 0,221 | 129 | 4 |
| 6 | 2,14 | 0,267 | 398 | 4 | 0,271 | 99 | 4 | 0,272 | 375 | 4 | 0,252 | 42 | 4 |

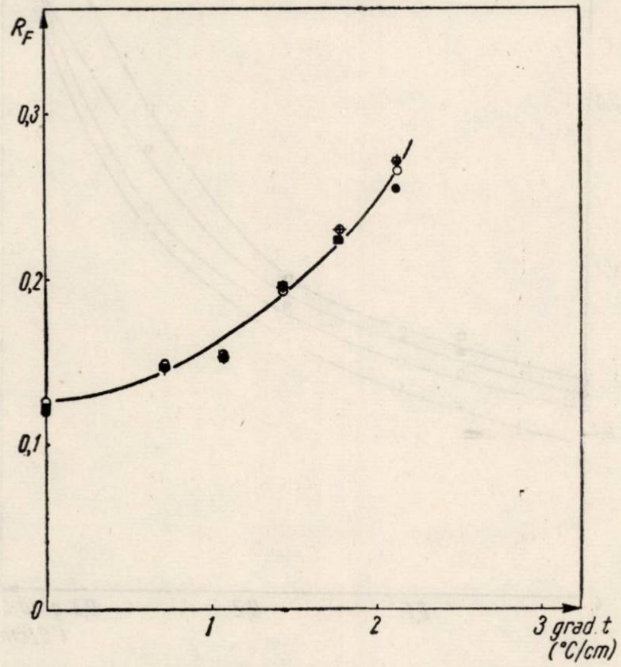


Fig. 2. — La variation $R_F$ à gradient de température.
Éluant: n-butanol saturé de HCl 3 N ; o – $CuCl_2$ ; × – $CuSO_4$ ;
□ – $Cu(CH_3-COOH)$ ; • – $Cu(NO_3)_2$.

*Tableau 4*

**Les dispersions $s^2$ et les valeurs moyennes $\overline{R}_F$ Pour les résultats du tableau 2**

| N° crt. | Grad. temp. (°C/cm) | $Cu^{2+}$ | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $Cl^-$ | | | $SO_4^{2-}$ | | | $CH_3COO^-$ | | | $NO_3^-$ | | |
| | | $\overline{R}_F$ | $s^2.10^6$ | $n$ | $\overline{R}_F$ | $s^2.10^6$ | $n$ | $\overline{R}_F$ | $s^2.10^6$ | $n$ | $\overline{R}_F$ | $s^2.10^6$ | $n$ |
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 |
| 1 | — | 0,116 | 13 | 8 | 0,092 | 7 | 10 | 0,131 | 17,6 | 9 | 0,124 | 24,6 | 9 |
| 2 | 0,74 | 0,134 | 13,33 | 4 | 0,114 | 2,5 | 3 | 0,155 | 106,3 | 4 | 0,149 | 1,66 | 4 |
| 3 | 1,11 | 0,141 | 20,3 | 4 | 0,126 | 71 | 4 | 0,160 | 55 | 4 | 0,154 | 13 | 4 |
| 4 | 1,85 | 0,170 | 48,3 | 4 | 0,152 | 1 | 4 | 0,190 | 34 | 4 | 0,169 | 16,6 | 4 |
| 5 | 2,66 | 0,232 | 34,5 | 3 | 0,228 | 22,5 | 3 | 0,292 | 4 | 3 | 0,267 | 156,6 | 4 |
| 6 | 3,33 | 0,367 | 77,7 | 4 | 0,350 | 59 | 4 | 0,424 | 127 | 4 | 0,366 | 146 | 4 |

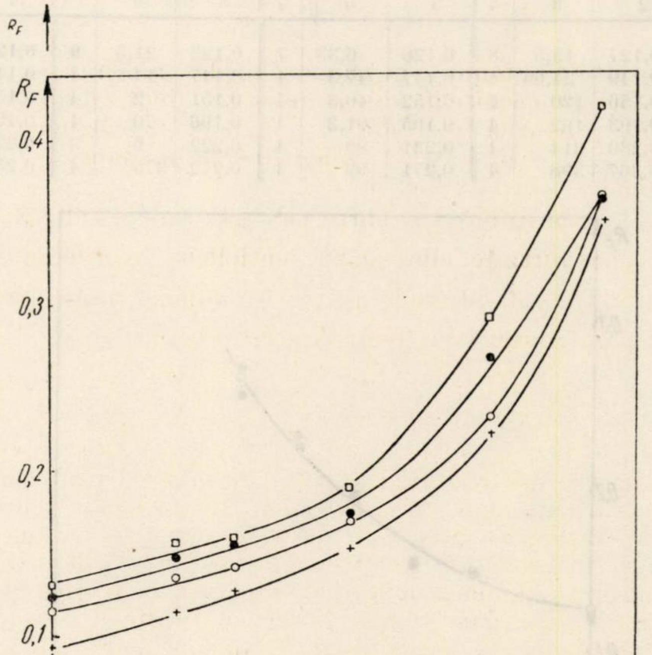


Fig. 3. — La variation $R_F$ à gradient de température.

Eluant : n-butanol saturé de $CH_3COOH$ 4 N ; o – $CuCl_2$ ; × – $CuSO_4$ ;
□ – $Cu(CH_3COOH)$ ; • – $Cu(NO_3)_2$.

La question qui s'impose est s'il y a, ou non, des distinctions significatives entre les valeurs $R_F$ pour $Cu^{2+}$ en fonction des différents anions ($Cl^-$, $SO_4^{2-}$, $CH_3COO^-$ et $NO_3^-$).

Pour constater cette chose on emploie également le critérium $t$ (Student). Dans ce but on calcule d'abord les grandeurs suivantes :

$$s_0 = \sqrt{\frac{(n_i - 1)\, s_i^2 + (n_j - 1)\, s_j^2}{n_i + n_j - 2}}; \qquad (4)$$

dans ce cas les indices $i$ et $j$ se rapportent aux anions que l'on compare. On calcule ensuite la grandeur $t$ au moyen de la formule :

$$t = \frac{|\overline{R}_i - \overline{R}_j|}{s_0 \sqrt{\frac{n_i + n_j}{n_i n_j}}}. \qquad (5)$$

Les résultats obtenus sont passés dans les tableaux 5 et 6.

On a cherché ensuite la valeur de la grandeur $t$ dans la table de distribution de $t_{k,\alpha}$[9] pour la certitude $\alpha = 0{,}95$ et pour le nombre des degrés de liberté $k = n_i + n_j - 2$. La valeur correspondante a été également indiquée dans les tableaux 5 et 6.

Si $t \geqslant t_{k,\alpha}$, la différence entre les deux valeurs de $R_F$ moyens, $\overline{R}_{F_i}$ et $\overline{R}_{F_j}$, n'est pas fortuite, elles sont essentiellement différentes.

Et si $t < t_{k,\alpha}$, la différence entre les valeurs moyennes des $R_F$, $\overline{R}_{F_i}$ et $\overline{R}_{F_j}$ n'est pas significative (pour la certitude choisie $\alpha$).

## 5. EXAMEN DES RÉSULTATS, CONCLUSIONS

De l'analyse des résultats expérimentaux on peut constater que :

Les valeurs $R_F$ pour $Cu^{2+}$ augmentent en même temps que le gradient de température, ce qui résulte des tableaux 3 et 4 et des figures 2 et 3. N. S. Tewari[10] a constaté une diminution de la valeur $R_F$ pour $Cu^{2+}$ due à de simples augmentations de température. L'effet du gradient de température est donc, dans ce cas, de sens contraire et plus efficace que la simple augmentation de température. D'ailleurs dans tous les cas étudiés ($Cd^{2+}$, $Cu^{2+}$, $Pb^{2+}$, $Co^{2+}$),[7, 11] l'effet du gradient de température sur l'augmentation de $R_F$ est positif.

Selon la mise en œuvre mathématique des résultats expérimentaux (tableau 5, fig. 2), il n'y a pas de distinction significative ($t < t_{k,\alpha}$) entre les valeurs $R_F$ de $Cu^{2+}$ dans l'emploi des anions différents ($Cl^-$, $NO_3^-$, $SO_4^{2-}$ et $CH_3COO^-$) si l'on exécute le développement dans un éluant contenant un acide fort, par exemple HCl. Dans ce cas $Cu^{2+}$ se déplace sous

---

[10] N. S. **Tewari**, *Naturwiss.*, **41**, 229 (1954).

[11] C. **Liteanu** et S. **Gocan**, *Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem.*, **2**, 99 (1961) ; **1**, 99 (1962).

*Tableau 5*

**Mode opératoire pour comparer les valeurs $\overline{R}_F$ des résultats des tableaux 1 et 3**

| Nº crt. | Grad. temp. (°C/cm) | $Cu^{2+}$ *i* et *j* | $\left\|\overline{R}_{F_i} - \overline{R}_{F_j}\right\| \cdot 10^3$ | $s_0 \cdot 10^3$ | $\sqrt{\frac{n_i + n_j}{n_i \cdot n_j}}$ | $t$ | $t_{k,\alpha}$ ($\alpha=0,95$) | $k$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| 1 | — | $Cl^-$, $SO_4^{2-}$ | 1 | 3,3 | 0,52 | 0,64 | 2,16 | 13 |
| | | $Cl^-$, $CH_3COO^-$ | 4 | 4,3 | 0,48 | 1,94 | 2,13 | 15 |
| | | $Cl^-$, $NO_3^-$ | 5 | 4 | 0,5 | 2,5 | 2,14 | 14 |
| | | $SO_4^{2-}$, $CH_3COO^-$ | 3 | 3,6 | 0,5 | 1,67 | 2,14 | 14 |
| | | $SO_4^{2-}$, $NO_3^-$ | 4 | 3,46 | 0,52 | 2,22 | 2,16 | 13 |
| | | $CH_3COO^-$, $NO_3^-$ | 1 | 4,4 | 0,6 | 0,79 | 2,13 | 15 |
| 2 | 0,72 | $Cl^-$, $SO_4^{2-}$ | 2 | 4,24 | 0,7 | 0,674 | 2,45 | 6 |
| | | $Cl^-$, $CH_3COO^-$ | 2 | 4,4 | 0,7 | 0,65 | 2,45 | 6 |
| | | $Cl^-$, $NO_3^-$ | 3 | 5,47 | 0,7 | 0,785 | 2,45 | 6 |
| | | $SO_4^{2-}$, $CH_3COO^-$ | 0 | 7,82 | 0,7 | 0,000 | 2,45 | 6 |
| | | $SO_4^{2-}$, $NO_3^-$ | 1 | 6,4 | 0,7 | 0,224 | 2,45 | 6 |
| | | $CH_3COO^-$, $NO_3^-$ | 1 | 5 | 0,7 | 0,74 | 2,45 | 6 |
| 3 | 1,07 | $Cl^-$, $SO_4^{2-}$ | 4 | 8,94 | 0,7 | 0,667 | 2,45 | 6 |
| | | $Cl^-$, $CH_3COO^-$ | 5 | 7,81 | 0,7 | 0,916 | 2,45 | 6 |
| | | $Cl^-$, $NO_3^-$ | 5 | 8,66 | 0,7 | 0,826 | 2,45 | 6 |
| | | $SO_4^{2-}$, $CH_3COO^-$ | 1 | 4,58 | 0,7 | 0,312 | 2,45 | 6 |
| | | $SO_4^{2-}$, $NO_3^-$ | 1 | 5,9 | 0,7 | 0,143 | 2,45 | 6 |
| | | $CH_3COO^-$, $NO_3^-$ | 0 | 4 | 0,7 | 0,000 | 2,45 | 6 |
| 4 | 1,43 | $Cl^-$, $SO_4^{2-}$ | 2 | 11,23 | 0,7 | 0,254 | 2,45 | 6 |
| | | $Cl^-$, $CH_3COO^-$ | 3 | 10,72 | 0,7 | 0,40 | 2,45 | 6 |
| | | $Cl^-$, $NO_3^-$ | 3 | 11,27 | 0,7 | 0,38 | 2,45 | 6 |
| | | $SO_4^{2-}$, $CH_3COO^-$ | 1 | 8,94 | 0,7 | 0,16 | 2,45 | 6 |
| | | $SO_4^{2-}$, $NO_3^-$ | 1 | 10,07 | 0,7 | 0,133 | 2,45 | 6 |
| | | $CH_3COO^-$, $NO_3^-$ | 0 | 9,53 | 0,7 | 0,000 | 2,45 | 6 |
| 5 | 1,78 | $Cl^-$, $SO_4^{2-}$ | 1 | 14,35 | 0,7 | 0,01 | 2,45 | 6 |
| | | $Cl^-$, $CH_3COO^-$ | 8 | 12,69 | 0,76 | 0,83 | 2,57 | 5 |
| | | $Cl^-$, $NO_3^-$ | 9 | 14,56 | 0,7 | 0,885 | 2,45 | 6 |
| | | $SO_4^{2-}$, $CH_3COO^-$ | 9 | 7,35 | 0,7 | 1,75 | 2,45 | 6 |
| | | $SO_4^{2-}$, $NO_3^-$ | 10 | 10,67 | 0,7 | 1,33 | 2,45 | 6 |
| | | $CH_3COO^-$, $NO_3^-$ | 1 | 8,3 | 0,76 | 0,159 | 2,57 | 5 |
| 6 | 2,14 | $Cl^-$, $SO_4^{2-}$ | 4 | 16,85 | 0,7 | 0,34 | 2,45 | 6 |
| | | $Cl^-$, $CH_3COO^-$ | 5 | 19,64 | 0,7 | 0,36 | 2,45 | 6 |
| | | $Cl^-$, $NO_3^-$ | 15 | 14,85 | 0,7 | 1,44 | 2,45 | 6 |
| | | $SO_4^{2-}$, $CH_3COO^-$ | 1 | 15,39 | 0,7 | 0,093 | 2,45 | 6 |
| | | $SO_4^{2-}$, $NO_3^-$ | 19 | 8,39 | 0,7 | 3,24 | 2,45 | 6 |
| | | $CH_3COO^-$, $NO_3^-$ | 20 | 14,42 | 0,7 | 2,01 | 2,45 | 6 |

*Tableau 6*

**Mode opératoire pour comparer les valeurs $R_F$ des résultats des tableaux 2 et 4**

| Nº crt. | Grad. temp. (°C/cm) | $Cu^{2+}$ <br> $i$ et $j$ | $\lvert\overline{R}_{F_i} - \overline{R}_{F_j}\rvert \cdot 10^3$ | $s_0 \cdot 10^3$ | $\sqrt{\frac{n_i+n_j}{n_i \cdot n_j}}$ | $t$ | $t_{k,\,\alpha}$ ($\alpha = 0{,}95$) | $k$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| 1 | — | $Cl^-$, $SO_4^{2-}$ | 24 | 3,1 | 0,472 | 16,5 | 2,12 | 16 |
| | | $Cl^-$, $CH_3COO^-$ | 15 | 3,9 | 0,485 | 7,95 | 2,13 | 15 |
| | | $Cl^-$, $NO_3^-$ | 8 | 4,4 | 0,485 | 3,75 | 2,13 | 15 |
| | | $SO_4^{2-}$, $CH_3COO^-$ | 39 | 3,46 | 0,46 | 20,1 | 2,11 | 17 |
| | | $SO_4^{2-}$, $NO_3^-$ | 32 | 3,9 | 0,46 | 17,9 | 2,11 | 17 |
| | | $CH_3COO^-$, $NO_3^-$ | 7 | 4,6 | 0,472 | 2,12 | 2,12 | 19 |
| 2 | 0,74 | $Cl^-$, $SO_4^{2-}$ | 20 | 2,64 | 0,76 | 9,96 | 2,57 | 5 |
| | | $Cl^-$, $CH_3COO^-$ | 21 | 7,7 | 0,7 | 3,9 | 2,45 | 6 |
| | | $Cl^-$, $NO_3^-$ | 15 | 2,72 | 0,7 | 7,86 | 2,45 | 6 |
| | | $SO_4^{2-}$, $CH_3COO^-$ | 41 | 8 | 0,76 | 6,75 | 2,57 | 5 |
| | | $SO_4^{2-}$, $NO_3^-$ | 35 | 1,15 | 0,76 | 40 | 2,57 | 5 |
| | | $CH_3COO^-$, $NO_3^-$ | 6 | 7,3 | 0,7 | 1,17 | 2,45 | 6 |
| 3 | 1,11 | $Cl^-$, $SO_4^{2-}$ | 15 | 6,74 | 0,7 | 3,16 | 2,45 | 6 |
| | | $Cl^-$, $CH_3COO^-$ | 19 | 6,12 | 0,7 | 4,43 | 2,45 | 6 |
| | | $Cl^-$, $NO_3^-$ | 13 | 4,06 | 0,7 | 3,06 | 2,45 | 6 |
| | | $SO_4^{2-}$, $CH_3COO^-$ | 34 | 7,94 | 0,7 | 6,12 | 2,45 | 6 |
| | | $SO_4^{2-}$, $NO_3^-$ | 28 | 6,48 | 0,7 | 6,17 | 2,45 | 6 |
| | | $CH_3COO^-$, $NO_3^-$ | 6 | 5,83 | 0,7 | 1,47 | 2,45 | 6 |
| 4 | 1,85 | $Cl^-$, $SO_4^{2-}$ | 18 | 4,95 | 0,7 | 5,19 | 2,45 | 6 |
| | | $Cl^-$, $CH_3COO^-$ | 20 | 6,40 | 0,7 | 4,46 | 2,45 | 6 |
| | | $Cl^-$, $NO_3^-$ | 1 | 5,70 | 0,7 | 0,25 | 2,45 | 6 |
| | | $SO_4^{2-}$, $CH_3COO^-$ | 38 | 4,16 | 0,7 | 13 | 2,45 | 6 |
| | | $SO_4^{2-}$, $NO_3^-$ | 17 | 2,96 | 0,7 | 8,21 | 2,45 | 6 |
| | | $CH_3COO^-$, $NO_3^-$ | 21 | 4,5 | 0,7 | 6,66 | 2,45 | 6 |
| 5 | 2,66 | $Cl^-$, $SO_4^{2-}$ | 4 | 5,29 | 0,81 | 0,836 | 2,78 | 4 |
| | | $Cl^-$, $CH_3COO^-$ | 60 | 4,4 | 0,81 | 16,8 | 2,78 | 4 |
| | | $Cl^-$, $NO_3^-$ | 35 | 10,3 | 0,76 | 4,47 | 2,57 | 5 |
| | | $SO_4^{2-}$, $CH_3COO^-$ | 64 | 3,6 | 0,81 | 21,9 | 2,78 | 4 |
| | | $SO_4^{2-}$, $NO_3^-$ | 39 | 10,14 | 0,76 | 4,5 | 2,57 | 5 |
| | | $CH_3COO^-$, $NO_3^-$ | 25 | 9,7 | 0,76 | 3,4 | 2,57 | 5 |
| 6 | 3,33 | $Cl^-$, $SO_4^{2-}$ | 17 | 8,26 | 0,7 | 2,94 | 2,45 | 6 |
| | | $Cl^-$, $CH_3COO^-$ | 74 | 10,1 | 0,7 | 10,0 | 2,45 | 6 |
| | | $Cl^-$, $NO_3^-$ | 1 | 10,5 | 0,7 | 0,136 | 2,45 | 6 |
| | | $SO_4^{2-}$, $CH_3COO^-$ | 26 | 9,64 | 0,7 | 3,86 | 2,45 | 6 |
| | | $SO_4^{2-}$, $NO_3^-$ | 16 | 10,09 | 0,7 | 2,1 | 2,45 | 6 |
| | | $CH_3COO^-$, $NO_3^-$ | 58 | 12,88 | 0,7 | 6,43 | 2,45 | 6 |

forme de chlorures, car l'anion $Cl^-$ est propre à remplacer les anions ($NO_3^-$, $SO_4^{2-}$ et $CH_3COO^-$) du sel à analyser par un déplacement d'équilibre pour former des chlorures ($CaX_2 + 2Cl^- \rightleftharpoons CuCl_2 + 2X^-$).

En employant comme développant l'alcool n-butylique saturé d'acide acétique 4N (tableau 6 et fig. 3) pour le même gradient de température, on constate une différence significative ($t > t_{k,\alpha}$) pour $R_F$ $Cu^{2+}$ en fonction des anions ($Cl^-$, $NO_3^-$, $SO_4^{2-}$ et $CH_3COO^-$).

On obtient le plus grand $R_F$ pour $Cu^{2+}$ dans le cas de l'anion $CH_3COO^-$ suivi de $NO_3^-$, $Cl^-$ et $SO_4^{2-}$ au même gradient de température (tableau 4 et fig. 3). On constate encore une légère augmentation de la différence entre $R_F$ $Cu^{2+}$ avec l'augmentation du gradient de température pour les anions $CH_3-COO^-$ et $SO_4^{2-}$ (par exemple $R_{F_{CH_3-COO^-}} - R_{F_{SO_4^{2-}}} = 0{,}31 - 0{,}092 = 0{,}039$ pour $\Delta t = 0°/cm$, tandis que pour $\Delta t = 3{,}33°C/cm$ on a : $0{,}424 - 0{,}367 = 0{,}074$, tableau 4).

Revue Roumaine de Chimie, **9**, 663—665 (1964)

# MÉTHODE DE DOSAGE PHOTOCOLORIMÉTRIQUE DE MICROQUANTITÉS D'OR (III) PAR L'ACIDE *p*-AMINOHIPPURIQUE

E. POPPER, LUCIA CHIOREAN et IULIA PITEA

Institut de Médecine et Pharmacie Cluj,
Laboratoire de Chimie Analytique,
Str. Pasteur 6, Cluj

*Reçu le 16 mai 1964*

On propose l'acide *p*-aminohippurique comme nouveau réactif pour le dosage photocolorimétrique de microquantités d'Au (III) d'un pH entre 3 et 5.

Dans la littérature de spécialité sont citées une série de substances utilisées pour la détermination colorimétrique de l'or, parmi lesquelles : l'*o*-toluidine,[1, 2] l'acide *o*-dianisidinique,[3] la dithizone,[4] la *m*-phénylènediamine,[5] la diméthylaminobenzylidènerhodamine,[6] la diéthylaminobenzylidènerhodamine,[7] la *p*-diméthylaminobenzylidènerhodamine,[8] la rhodamine B,[9] l'acide *o*-aminobenzènearsénique,[10] l'α-naphthylamine,[11] le leucodérivé du vert malachite,[12] l'acide ascorbique,[13] l'acide anthranilique,[14] l'acide picraminique,[15] le phénol, la pyrocatéchine, la résorcine, le pyrogallol, l'hydroquinone, le fluoroglucine, le 1-naphtol, le 2-naphtol,[16] et d'autres.

Dans le présent travail on étudie la réaction de l'or (III) en petites concentrations avec l'acide *p*-aminohippurique (substance qui semble plus accessible) quand il se forme une teinte d'un rouge-violacé intense.

[1] W. B. POLLARD, *Analyst*, **44**, 94 (1919).
[2] H. FREUND, *Met. Erz.*, **23**, 444 (1926).
[3] W. D. BLOCK et O. H. BUCHANAN, *J. biol. Chem.*, **136**, 379 (1940).
[4] ERDEY LADISLAUS et RADY GEORGE, *Z. analyt. Chem.*, **135**, 1 (1952).
[5] G. E. PAUL, *Analyst*, **38**, 54 (1913).
[6] B. K. MEREJKOVSKY, *Bull. Soc. Chim. biol.*, **15**, 1336 (1933).
[7] E. B. SANDELL, *Analyt. Chem.*, **20**, 253 (1948).
[8] HARA, SHIGEO, *Bunseki Kagaku*, **7**, 147 (1958).
[9] H. GOTO, *Sci. Repts. Tohoku Imp. Univ.*, First Ser., **29**, 204 (1940).
[10] T. C. CHEN et S. K. YEH, *Hua Hsueh-Hsueh Pao*, **23**, 474 (1957).
[11] I. A. PAULSEN et S. M. PEVZNER, *Zhur. priklad. Khim.*, **11**, 697 (1938).
[12] L. M. KULBERG, *Zavodskaya Lab.*, **5**, 170 (1936).
[13] S. YA. SHNAIDERMAN, *Ukrain. khim. Zhur.*, **21**, 261 (1955).
[14] GR. POPA, D. NEGOIU et G. BAIULESCU, *Anal. Univ. Buc. chim.*, **26**, 99 (1960).
[15] GR. POPA, G. PARALESCU et D. MIRCEA, *Z. analyt. Chem.*, **184**, 353 (1961).
[16] S. YA. SHNAIDERMAN, *Izvest. Kiev. Politekh. Inst.*, **17**, 204 (1956).

*Réactifs* :

*A*. Solution de chlorure aurique Fluka, le contenu en or de la solution étant de 0,0649 μg Au/ml.

*B*. Solution fraîchement préparée d'acide *p*-aminohippurique, à 2,5 %. On la prépare en dissolvant l'acide *p*-aminohippurique dans 15 ml d'hydroxyde de sodium M/5 ; on ajoute de l'eau distillée jusqu'au signe de répérage. On la conserve à l'obscurité.

*C*. Solution tampon formée d'acide chlorhydrique N/10 et de citrate de potassium M/10, fraîchement préparée, d'un pH de 2,97.

## TECHNIQUE DU TRAVAIL

On mesure avec une burette des volumes de 1 à 10 ml de la solution *A* d'Au (III) ; on ajoute pour chaque essai dans des ballons jaugés de 50 ml, 10 ml de solution tampon et immédiatement après, 1 ml d'acide *p*-aminohippurique. On agite 2 minutes, et l'on complète ensuite avec de l'eau distillée jusqu'à la marque ; on la conserve dans l'obscurité. La couleur rouge-violacée reste stable 60 à 120 minutes après addition du réactif.

La densité optique de la couleur est déterminée avec un photocolorimètre FEK-56, en utilisant la cuve de 3 cm à $\lambda = 540$ mμ (photofiltre 6). Le photofiltre a été choisi selon les indications du prospectus de l'appareil employé, et les résultats ont été représentés dans la figure 1.

On a étudié l'influence du pH dans la réaction de l'or avec l'acide *p*-aminohippurique Les résultats sont indiqués dans la figure 2.

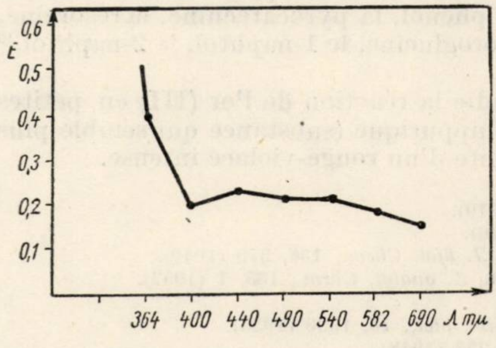


Fig. 1. — Courbe de couleur de la solution d'Au (III) avec de l'acide *p*-aminohippurique.

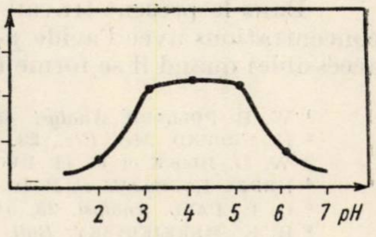


Fig. 2. — Influence du pH sur l'extinction.

Les résultats des déterminations de la densité optique de la coloration obtenue pour différentes concentrations d'or sont inscrits dans la figure 3 et on conclut que la méthode permet de déterminer les quantités d'or comprises entre 0,001298 et 0,010384 μg Au/ml. Entre ces limites la loi de Lambert-Beer est rigoureusement respectée.

## CONCLUSIONS

La méthode permet le dosage photocolorimétrique de microquantités d'or (III) par l'apparition d'une coloration rouge-violacée en présence d'acide *p*-aminohippurique. Le procédé de travail est simple et son exécution facile. Grâce à ces avantages, on propose l'acide *p*-aminohippurique comme réactif pour la détermination photocolorimétrique de cet élément. Bien qu'on puisse utiliser à cette fin plusieurs autres réactifs, fait souligné au début, cette méthode permet de déterminer de très petites quantités d'or.

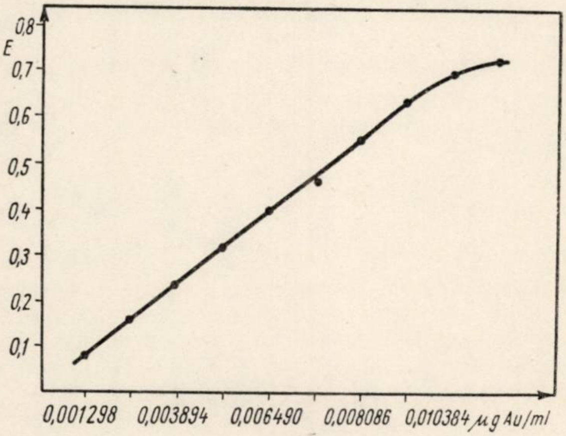


Fig. 3. — Courbe d'extinction des solutions d'Au (III) avec de l'acide *p*-aminohippurique.

Revue Roumaine de Chimie, 9, 667—677 (1964)

# ON ABSORPTION WITH CHEMICAL REACTION

E. RUCKENSTEIN

Polytechnical Institute, Bucharest

*Received May 19, 1964*

In this paper it is shown that : 1° The absorption rate equation established by Hatta and Pozin for an infinitely great reaction rate may be used also for a finite value of this quantity, rigorously for reaction orders lower than approximately 1 and in satisfactory approximation for higher orders. 2° Four absorption mechanisms are possible for chemical reactions whose orders are smaller than approximately 1. The conditions under which the four mechanisms may appear are established for a zero order reaction and the validity conditions of the Hatta-Pozin equation are given for a bimolecular reaction.

## INTRODUCTION

In connection with the absorption rate of a component $A$ in a liquid where it reacts chemically with a component $B$, two classes of problems have been examined, namely :

a) cases when the reaction rate is infinite (in such cases a reaction front of zero thickness separates a zone through which only the component $A$ may diffuse, from another one through which only the component $B$ diffuses) ;

b) cases where in each point the diffusion is accompanied by a chemical reaction.

The effect of the chemical reaction on the absorption rate has been predicted by means of either the film model or the non-stationary model.[1-4] It should be mentioned that the two models lead to results which

---

[1] V. M. **RAMM**, "Absorbtsionye protsesy v khimicheskoi promyshlenosti", Goskhimizdat, Moskva, 1951.

[2] T. K. **SHERWOOD** and R. L. **PIGFORD**, Absorption and Extraction, 2nd ed. McGraw Hill, New York, 1952.

[3] M. E. **POZIN**, Metody i protsesy khimicheskoi tekhnologii, Izdatelstvo Akad. Nauk S.S.S.R., 1955.

[4] J. G. **VAN DE VUSSE**, *Chem. Eng. Sci.*, **16**, 21 (1961).

do not differ essentially.[5-9] By comparing — in the case of a bimolecular reaction — the solution obtained in ref. [10] by means of the film model with that obtained by means of the non-stationary model, [11,9] Brian and co-workers [9] showed that these solutions agree within 16 per cent. Similar comparisons effected by Peaceman [5] and Danckwerts and Kennedy [6,7] for reactions of the first order also proved that the two theories agree within 7 per cent.

For the case of an infinite reaction rate, the results obtained by using the non-stationary model[12], or those obtained for a laminary boundary layer [13-15] are also in satisfactory agreement with the results obtained by Hatta [16] and Pozin [17] with the film model.

The starting point of the present note is the remark that for the chemical reactions whose order is smaller than approximately 1 the concentration of component $B$ becomes zero at the interface for a certain finite value $t_c$ of the time of contact between the liquid and the gas.* Therefore for times $t > t_c$ there appears in the neighbourhood of the interface a zone in which the absorbed component diffuses without reacting chemically. This diffusion zone is followed by a zone in which diffusion is accompanied by a chemical reaction (reaction zone) and eventually by a diffusion zone for the component $B$.

It appears therefore that there is a group of problems for which four absorption mechanisms are possible as there is either a reaction zone between two diffusion zones (fig. 1), a reaction zone and a diffusion zone (a diffusion zone either for the component $B$ or the component $A$) (figs. 2 and 3) or only one zone in which diffusion is accompanied by a chemical reaction (fig. 4).

---

[5] D. W. PEACEMAN, Sc. D. thesis, Mass. Inst. Technol. Cambridge (1951).

[6] P. V. DANCKWERTS and A. M. KENNEDY, *Trans. Inst. Chem. Engineers* (Supplement), **32**, 49 (1954).

[7] P. V. DANCKWERTS, *Amer. Inst. Chem. Engineers J.*, **1**, 463 (1955).

[8] P. L. T. BRIAN, Sc. D. thesis, Mass. Inst. Technol., Cambridge (1956).

[9] P. L. T. BRIAN, J. F. HURLEY and E. H. HASSELTINE, *Amer. Inst. Chem. Engineers J.*, **7**, 226 (1961).

[10] D. W. VAN KREVELEN and P. J. HOFTYZER, *Rec. Trav. chim.*, **67**, 563 (1948).

[11] R. H. PERRY and R. L. PIGFORD, *Ind. Eng. Chem.*, 45, 1247 (1953).

[12] P. V. DANCKWERTS, *Trans. Faraday Soc.*, **46**, 300 (1950).

[13] S. K. FRIEDLANDER and M. LITT, *Chem. Eng. Sci.*, **7**, 229 (1958).

[14] O. POTTER, *Trans. Inst. Chem. Engineers*, **36**, 415 (1958).

[15] A. ACRIVOS, *Chem. Eng. Sci.*, 13, 57 (1960).

[16] S. HATTA, *Technol. Reports Tohoku Univ.*, **8**, 1 (1928—1929).

[17] M. E. POZIN, *Zhur. priklad. Khim.*, **19**, 1201 (1946).

* It is not yet possible to state precisely the upper limit of the order of the reaction for which $n$ and $c$ may become zero. However, a hint in this direction may be obtained if the diffusion effect is ignored, since in that case one has

$$-\frac{dn}{dt} = k\, n^p$$

and hence $n$ becomes zero for a finite value of $t$ if $p < 1$. The only available information for the case when diffusion is taken into account is given in ref. [4]. It is shown there that for a reaction of zero order with respect to the component $B$ and of first order with respect to $A$ the concentration of $B$ becomes zero at the interface for a finite value of the time of contact and that in the opposite case (first order for $B$, zero order for $A$) it is the concentration of $A$ which may become zero.

In the following some problems belonging to this group will be investigated by means of the film model. The latter has been selected on account of both the simplicity of computation and of the fact that the non-stationary model, although more realistic, does not generally lead to essentially different results.

In the first part of the note the mechanism sketched in figure 1 will be examined; it will be then proved that the absorption rate can be computed also in this case, irrespective of the order of the reaction, by means of the equation established by Hatta and Pozin for the case of an infinitely great reaction rate. In the second part of the note we shall examine all the four situations for the case of a reaction of zero order and we shall state precisely the conditions under which they may appear. The case is sufficiently simple to be treated completely and for this reason it is adequate to illustrate the class of problems on which we wish to draw the attention. Finally, in the last part of the note we shall examine the possibility of applying certain results obtained for this class of problems, also to the approximation of the rate of absorption in the case of a bimolecular reaction. The conditions will be stated under which the very simple equation which holds for the mechanism sketched in figure 1 may be extended also to bimolecular reactions.

## THE RATE OF ABSORPTION FOR THE CASE OF THE MECHANISM SKETCHED IN FIGURE 1

The simplifying assumptions made in the film model lead in this case to the equations:

$$D_1 \frac{\mathrm{d}^2 c}{dz^2} = 0, \qquad 0 < z < \delta_1 \tag{1}$$

$$D_1 \frac{\mathrm{d}^2 c}{\mathrm{d}z^2} = D_2 \frac{\mathrm{d}^2 n}{\mathrm{d}z^2}, \tag{2a}$$

$$\delta_1 < z < \delta_1 + \delta_2$$

$$D_2 \frac{\mathrm{d}^2 n}{\mathrm{d}z^2} = k\, c^{p'}\, n^{p''}, \tag{2b}$$

$$D_2 \frac{\mathrm{d}^2 n}{\mathrm{d}z^2} = 0, \qquad \delta_1 + \delta_2 < z < \delta \tag{3}$$

where $\delta$ represents the film thickness, $\delta_1$ the thickness of the diffusion zone of component $A$, $\delta_2$ the thickness of the reaction zone and $z$ the distance to the interface.

Taking into account that the flux of the absorbed component as well as that of the component $B$ is entirely used up within the reaction zone, it follows that $n = 0$ and $\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}z} = 0$ for $z = \delta_1$; $c = 0$ and $\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}z} = 0$ for

$z = \delta_1 + \delta_2$. The equations (1), (2) and (3) must be solved therefore for the boundary conditions :

$$c = c_i \quad \text{for } z = 0 \tag{4}$$

$$c = c_r,\ n = 0,\ \frac{dn}{dz} = 0,\ - D_1 \frac{dc}{dz} = N \text{ for } z = \delta_1 \tag{5}$$

$$c = 0,\ n = n_r,\ \frac{dc}{dz} = 0,\ D_2 \frac{dn}{dz} = N \text{ for } z = \delta_1 + \delta_2 \tag{6}$$

$$n = n_0 \qquad \text{for } z = \delta \tag{7}$$

where $N$ represents the number of moles of the absorbed component which are transferred in unit time per unit surface.

It should be noted that an equation may be obtained for $N$ without solving completely the system of equations (1)—(3) for the boundary conditions (4—7). This follows from equation (2a) and the boundary conditions (5) and (6) which lead to the equation

$$N = \frac{D_2 n_r + D_1 c_r}{\delta_2} \tag{8}$$

which, together with

$$N = \frac{D_1}{\delta_1}(c_i - c_r)\ ;\ N = \frac{D_2}{\delta - \delta_1 - \delta_2}(n_0 - n_r)\ ;\ N = k_v (P - P_i) \tag{9}$$

$$c_i = H P_i, \tag{10}$$

yield

$$N = \frac{HP + \dfrac{D_2}{D_1} n_0}{\dfrac{H}{k_v} + \dfrac{\delta}{D_1}}. \tag{11}$$

This equation, established by Hatta and Pozin for the limiting case $k \to \infty$ (a case in which the thickness of the reaction zone is nil) has therefore a larger validity. The equation may be equally applied when a reaction zone of finite thickness is located between two diffusion zones (see also [18–19]).

A precise statement of the conditions under which equation (11) may be used requires expressions for $\delta_1$ and $\delta_2$ which can be obtained by solving the system of equations (1—2) for the boundary conditions (4—6); the solution has to be worked out from case to case. It should be noted however that some information regarding $\delta_1$ and $\delta_2$ may be gained with the help of dimensional analysis. Since from equation (2) and the boundary

---

[18] E. RUCKENSTEIN, *Rev. Chim. (Bucureşti)*, **6**, 371 (1955).

[19] E. RUCKENSTEIN, *Zhur. priklad. Khim.*, **36**, 923 (1963).

conditions (5—6) it follows that $\delta_2$, $c_r$ and $n_r$ are dependent on $N_1$, $D_1$, $D_2$, $k$, $p'$ and $p''$, dimensional considerations lead to

$$\delta_2 = \psi_1 N^{\frac{1-p}{1+p}} D_1^{\frac{p}{1+p}} k^{-\frac{1}{1+p}}, \tag{12}$$

$$c_r = \psi_2 N^{\frac{2}{1+p}} D_1^{-\frac{1}{1+p}} k^{-\frac{1}{1+p}} \tag{13}$$

and

$$n_r = \psi_3 N^{\frac{2}{1+p}} D_1^{-\frac{1}{1+p}} k^{-\frac{1}{1+p}}, \tag{14}$$

where $\psi_1$, $\psi_2$ and $\psi_3$ are functions of $\frac{D_1}{D_2}$, $p'$ and $p''$, while $p = p' + p''$.

For the thickness $\delta_1$ one obtains, using the first and the last equation (9) along with (13) :

$$\delta_1 = \frac{D_1 HP}{N} - \frac{D_1 H}{k_v} - \psi_2 \frac{D_1^{\frac{p}{1+p}} N^{\frac{1-p}{1+p}}}{k^{\frac{1}{1+p}}}. \tag{15}$$

Equation (11) may be used if

$$\delta_1 = \frac{D_1 HP}{N} - \frac{D_1 H}{k_v} - \psi_2 \frac{D_1^{\frac{p}{1+p}} N^{\frac{1-p}{1+p}}}{k^{\frac{1}{1+p}}} > 0$$

and

$$\delta_1 + \delta_2 = \frac{D_1 HP}{N} - \frac{D_1 H}{k_v} + (\psi_1 - \psi_2) \frac{D_1^{\frac{p}{1+p}} N^{\frac{1-p}{1+p}}}{k^{\frac{1}{1+p}}} < \delta.$$

The actual conditions of validity of the mechanism represented in figure 1 can be established only for each individual case. This will be carried out in the next section for the case of a reaction of the zero order ($p' = p'' = 0$), and in the last section for the case of reactions of the second order ($p' = p'' = 1$).

## ABSORPTION RATE IN THE CASE OF A REACTION OF THE ZERO ORDER

No difficulty is encountered in the case of a reaction of the zero order ($p' = p'' = 0$) on solving the systems of equations holding for the four possible mechanisms ; the results are given in table 1. The absorption rate $N$ may be computed in this case by means of equations :

$$\text{If } k\delta > \frac{HP}{\frac{H}{k_v} + \frac{\delta}{2D_1}} \quad \text{then} \quad N = \begin{cases} N_4 & \text{if } n_0 > n_c'' \\ N_2 & \text{if } n_c < n_0 < n_c'' \\ N_1 & \text{if } n_c' < n_0 < n_c \\ N_3 & \text{if } n_0 < n_c' \end{cases} \tag{16}$$

$$\text{If } k\delta < \frac{HP}{\frac{H}{k_v} + \frac{\delta}{2D_1}} \quad \text{then} \quad N = \begin{cases} N_3 & \text{if } n_0 < n_c''' \\ N_4 & \text{if } n_0 > n_c''', \end{cases}$$

*Table 1*

| |
|---|
| $N_1 = \dfrac{HP + \dfrac{D_2}{D_1} n_0}{\dfrac{H}{k_v} + \dfrac{\delta}{D_1}}$; $\delta_{21} = \dfrac{N_1}{k}$; $c_{r,1} = \dfrac{N_1^2}{2kD_1}$; $n_{r1} = \dfrac{N_1^2}{2kD_2}$; $\delta_{11} = \dfrac{D_1HP}{N_1} - \dfrac{D_1H}{k_v} - \dfrac{N_1}{2k}$ |
| $N_2 = k_v\left(P - \dfrac{N_2^2}{2HD_1k}\right)$; $\delta_{22} = \dfrac{N_2}{k}$ |
| $N_3 = \dfrac{HP + \dfrac{D_2}{D_1} n_0 - c'}{\dfrac{H}{k_v} + \dfrac{\delta}{D_1}}$; $\delta_{23} = \left(\dfrac{2\,D_2 n_0}{k}\right)^{1/2}$ |
| $N_4 = \dfrac{HP + \dfrac{k\delta^2}{2D_1} - c'}{\dfrac{H}{k_v} + \dfrac{\delta}{D_1}}$. |

where $n_c, n_c', n_c''$ and $n_c'''$ result from equations:

$$\frac{HP + \dfrac{D_2}{D_1} n_c}{\dfrac{H}{k_c} + \dfrac{\delta}{D_1}} = -\frac{D_1Hk}{k_v} + \left[\left(\frac{D_1Hk}{k_v}\right)^2 + 2\,D_1\,HPk\right]^{1/2}, \tag{17a}$$

$$\frac{HP + \dfrac{D_2}{D_1} n_c'}{\dfrac{H}{k_v} + \dfrac{\delta}{D_1}} = \frac{kD_1H}{k_v} + k\delta - \left[\left(\frac{kD_1H}{k_v} + \delta k\right)^2 - 2D_1HPk\right]^{1/2} \tag{17b}$$

$$\frac{HP + \dfrac{D_2}{D_1} n_c''}{\dfrac{H}{k_v} + \dfrac{\delta}{D_1}} = \frac{kD_1H}{k_v} + k\delta + \left[\left(\frac{kD_1H}{k_v} + k\delta\right)^2 - 2D_1\,HPk\right]^{1/2} \tag{17c}$$

$$n_c''' = \frac{k\delta^2}{2D_2} \tag{17d}$$

The critical value $n_c$ is that value of $n_0$ for which $\delta_{11} = 0$, while $n_c'$ and $n_c''$ are the values of $n_0$ for which $\delta_{11} + \delta_{21} = 0$. The mechanism sketched in figure 1 appears if $\delta_{11} > 0$ and $\delta_{11} + \delta_{21} < \delta$. The first inequality is valid for $n_0 < n_c$ and the second one for $n_c' < n_0 < n_c''$. A simple discussion shows that the following chains of inequalities lead to the situations sketched in figures 1, 2, 3, 4

$$n_c' < n_0 < n_c < n_c'' \qquad \text{fig. 1}$$

$$n_c' < n_c < n_0 < n_c'' \qquad \text{fig. 2}$$

$$n_0 < n_c' < n_c < n_c'' \qquad \text{fig. 3}$$

$$n_c' < n_c < n_c'' < n_0 . \qquad \text{fig. 4}$$

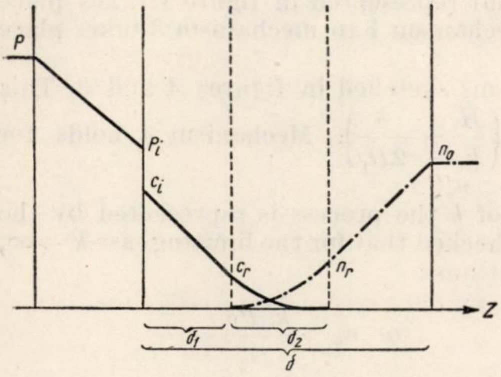

P
$P_i$
$c_i$
$c_r$
$n_r$
$n_0$
Z
$\delta_1$
$\delta_2$
$\delta$

Fig. 1

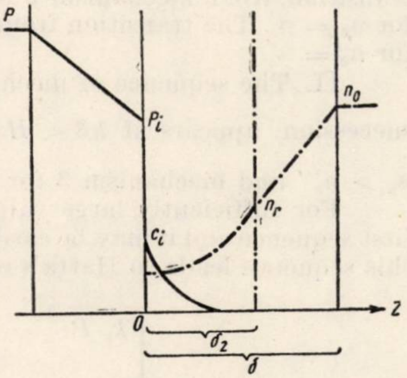

P
$P_i$
$n_0$
$n_r$
$c_i$
0
Z
$\delta_2$
$\delta$

Fig. 2

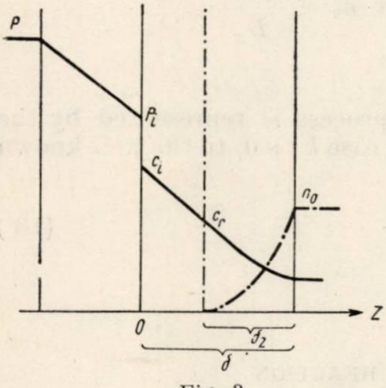

P
$P_i$
$c_i$
$c_r$
$n_0$
0
Z
$\delta_2$
$\delta$

Fig. 3

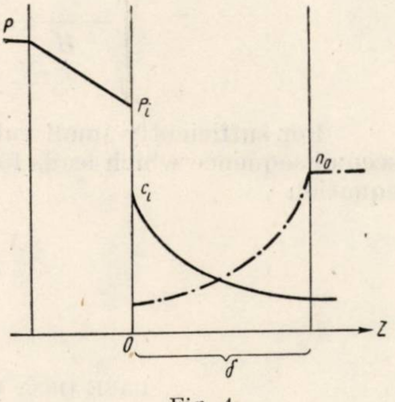

P
$P_i$
$n_0$
$c_i$
0
Z
$\delta$

Fig. 4

In all these inequalities there appears the condition $n_c' < n_c$ which may be written also as follows

$$k\delta > HP \Bigg/ \left( \frac{H}{k_v} + \frac{\delta}{2D_1} \right)$$

If $n_c' > n_c$, there exists no value of $n_0$ for which the absorption process may be described by mechanism 1. In this case the process is described by mechanism 4 for $\delta_{23} > \delta$ and by mechanism 3 for $\delta_{23} < \delta$. The critical value $n_c'''$ is the value of $n_0$ for which $\delta_{23} = \delta$.

In that case the absorption process may be therefore represented by two types of sequences of mechanisms :

I. The sequence of the mechanism sketched in figures 4, 2, 1 and 3. This succession appears if $k\,\delta > HP \Big/ \left(\frac{H}{k_v} + \frac{\delta}{2D_1}\right)$. Mechanism 4 is realised for $n_0 > n_c''$. Mechanism 2 is realized for $n_c < n_0 < n_c''$. The transition from mechanism 2 to that represented in figure 1 takes place for $n_0 = n_c$. The transition from mechanism 1 to mechanism 3 takes place for $n_0 = n_c'$.

II. The sequence of mechanisms sketched in figures 4 and 3. This succession appears if $k\delta < HP \Big/ \left(\frac{H}{k_v} + \frac{\delta}{2D_1}\right)$. Mechanism 4 holds for $n_0 > n_c'''$ and mechanism 3 for $n_0 < n_c'''$.

For sufficiently large values of $k$ the process is represented by the first sequence and it may be easily checked that for the limiting case $k \rightarrow \infty$, this sequence leads to Hatta's equations :

$$N = \begin{cases} k_v\,P & \text{for } n_0 > \dfrac{k_v P \delta}{D_2} \\[2ex] \dfrac{HP + \dfrac{D_2}{D_1} n_0}{\dfrac{H}{k_v} + \dfrac{\delta}{D_1}} & \text{for } n_0 < \dfrac{k_v P \delta}{D_2}. \end{cases} \tag{18}$$

For sufficiently small values of $k$ the process is represented by the second sequence which leads for the limiting case $k \rightarrow 0$, to the well-known equation

$$N = \frac{HP - c'}{\dfrac{H}{k_v} + \dfrac{\delta}{D_1}}. \tag{18'}$$

## CASE OF A BIMOLECULAR REACTION

For this type of reaction there is no diffusion zone since the concentration $n$ becomes zero only after an infinitely long time (see foot note in page 668). For sufficiently large values of the reaction rate constant it is however possible that the zone within which the chemical reaction between components $A$ and $B$ is almost completed, should be located inside the film of thickness $\delta$. In such cases equation (11) may be used in good approximation for reactions of the second order. The conditions under which such an approximation may be made will be established by using the system of equations (1—3) along with the boundary conditions (4—7). It should be mentioned however that this time the boundary conditions are only approximately fulfilled. The concentration $n$ and its derivative $\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}z}$ are only approximately equal to zero for $z = \delta_1$, while $\delta_1$ represents the thickness of a zone through which the component $A$ diffuses without reacting *too much* chemically. Similarly, the concentration $c$ and its derivative $\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}z}$ are only approximately equal to zero for $z = \delta_1 + \delta_2$, while $\delta_2$ represents the thickness of the zone in which the reaction between the two components diffusing in opposed directions is *nearly completed* but not quite completed.

To solve the system of equations (2) an approximate method of computation will be used which consists in transforming equation (2b) into an integral equation and in approximately solving that equation. Integrating twice equation (2b) and taking into account the boundary conditions (5), one is led to the integral equation

$$D_2\, n = k\int_0^x\left[\int_0^x c\, n\,\mathrm{d}\,x\right]\mathrm{d}\,x, \quad (x = z-\delta_1) \qquad (19)$$

which may be also written

$$D_2\, n = k\int_0^x (x-\eta)\, c(\eta)\, n(\eta)\, d\eta. \qquad (19'$$

The integral of equation (19′) is evaluated by approximating $n$ through the straight line

$$n = n_r\frac{x}{\delta_2}\cdot \qquad (20)$$

Equation (2) along with the corresponding boundary conditions leads, if one uses for $n$ equation (20), to

$$c = c_r\left(1-\frac{x}{\delta_2}\right)\cdot \qquad (21)$$

By introducing the expressions of $n$ and $c$ into the integral of equation (19′), one obtains

$$D_2\, n = k\,\delta_2^2\, c_r\, n_r\left[\frac{1}{6}\left(\frac{x}{\delta_2}\right)^3-\frac{1}{12}\left(\frac{x}{\delta_2}\right)^4\right]\cdot \qquad (22)$$

Since for $x = \delta_2$ we have $n = n_r$ and $D_2\frac{dn}{\mathrm{d}x} = N$, equation (22) leads to

$$\delta_2^2 = 12\,\frac{D_2}{k\, c_r} \qquad (23)$$

and

$$N = \frac{1}{6} k \, \delta_2 \, c_r \, n_r. \tag{24}$$

Solving the system of equations formed by (8), (23) and (24), one obtains (see also[18])

$$\delta_2 = 2 \cdot 88 \frac{D_1^{1/3} D_2^{1/3}}{k^{1/3} N^{1/3}} \tag{25}$$

$$c_r = 1 \cdot 44 \frac{D_2^{1/3} N^{2/3}}{k^{1/3} D_1^{2/3}} \tag{26}$$

$$n_r = 1 \cdot 44 \frac{D_1^{1/3} N^{2/3}}{k^{1/3} D_2^{2/3}}. \tag{27}$$

Equation (25) is similar to that established (by a different method) and verified experimentally by Beutler and Polanyi[20-21] for the thickness of the reaction zone between two gases diffusing in opposite directions. The problem has been investigated also by Ruckenstein[18] and, recently, by Friedlander and Keller.[22]

Equation (11) may be used in the case of a bimolecular reaction if

$$\delta_1 > 0 \text{ and } \delta_1 + \delta_2 < \delta. \tag{28}$$

For $\delta_1$ one obtains from equations (9a), (9b), (10) and (26) the expression

$$\delta_1 = \frac{D_1 H P}{N} - \frac{D_1 H}{k_v} - 1.44 \left(\frac{D_2 D_1}{kN}\right)^{1/3} \tag{29}$$

and therefore the inequalities (28) may be written (see also[18])

$$1.44 \frac{D_2^{1/3} D_1^{1/3}}{\delta k^{1/3} N^{1/3}} < \frac{D_1 H P}{\delta N} - \frac{D_1 H}{\delta k_v} < 1 - 1.44 \frac{D_2^{1/3} D_1^{1/3}}{\delta k^{1/3} N^{1/3}}. \tag{30}$$

Consequently it appears that although from a strictly mathematical point of view the mechanisms shown in figures 1—3 occur only if the reaction order is lower than approximately 1, the absorption process may be still satisfactorily represented by them also for higher reaction orders. The advantage of using the above representation lies in the fact that, under certain conditions, simple expressions for $N$ are obtained in this way. For instance if the double inequality (30) is satisfied one may use equation (11) for the absorption rate in the case of a bimolecular reaction.

The main practical conclusion which may be drawn from the present note is that the equation established by Hatta and Pozin for the case of an infinitely great reaction rate has a wider validity since it may be used also in the case of a finite reaction rate; rigorously for

---

[20] H. BEUTLER and M. POLANYI, *Z. Physik*, **47**, 379 (1928).

[21] H. BEUTLER and M. POLANYI, *Z. phys. Chem. B.*, **1**, 1 (1928).

[22] S. K. FRIEDLANDER and K. H. KELLER, *Chem. Eng. Sci.*, **18**, 365 (1963).

reaction orders less than approximately 1, and with satisfactory approximation for reaction orders of higher values.

In the present note the validity conditions of this equation have been established.

For the other three possible mechanisms the absorption rate is dependent on the reaction order and the computation must be worked out from case to case. In the present note the computation has been carried out, for illustration purposes, only for reaction of the zero order ; expressions have been obtained for $N$ and the validity conditions have been stated precisely.

## NOTATIONS

$c$ — Molar concentration of the absorbed component ;
$c_i$ — value of $c$ at the interface ;
$c_r$ — value of $c$ at the distance $z = \delta_1$ ;
$c'$ — molar concentration of the absorbed component in the bulk of the liquid phase ;
$D_1$ — diffusion coefficient of the absorbed component ;
$D_2$ — diffusion coefficient of the active component in the absorbant ;
$H$ — Henry's constant ;
$k$ — reaction rate constant ;
$k_v$ — mass transfer coefficient of the gaseous phase ;
$n$ — concentration of the active component in the absorbant ;
$n_0$ — concentration of the active component in the absorbant in the bulk of the liquid phase ;
$n_r$ — value of $n$ for $z = \delta_1 + \delta_2$ ;
$n_c, n_c', n_c'', n_c'''$ — critical values of $n$ given by equations (17) ;
$N$ — number of mols of the absorbed component transferred in unit time per unit surface ;
$P$ — partial pressure of the absorbed component, in the bulk of the gaseous phase ;
$P_i$ — partial pressure of the absorbed component at the interface ;
$p', p''$ — exponents ;
$t$ — time ;
$z$ — distance to the interface ;
$x = z - \delta_1$ ;
$\delta$ — film thickness ;
$\delta_1$ — thickness of the absorbed component diffusion zone ;
$\delta_2$ — thickness of the reaction zone ;

The index attached to $N$ and the second index attached to $\delta_1$, and $\delta_2$ refer to the running number of the mechanism.

reaction factors less than approximately 1, and with satisfactory approximation for reaction orders of higher value.

In the present note the validity conditions of this criterion have been established.

For the other three possible systems for the absorption rate depending on the reaction factor and the concentration must be worked out from case to case. In the present note the computation has been carried out for illustration purposes, only for reactions of the zero order [illegible] have been obtained for A and the validity conditions have been stated precisely.

## NOTATIONS

[illegible]

diffusion coefficient of the [illegible]

diffusion coefficient of the [illegible] in the absorbent.

Henry's constant.

reaction rate constant.

[illegible]

concentration of the [illegible] in the absorbent.

[illegible]

partial pressure of the absorbed component [illegible]

[illegible]

## NOTE POUR LES AUTEURS

La *Revue Roumaine de Chimie* publie des articles de chimie en anglais, français, russe, allemand ou espagnol. Les auteurs sont priés d'envoyer des articles, notes, communications et comptes rendus inédits.

Les manuscrits seront dactylographiés à deux intervalles. Les tableaux seront dactylographiés sur feuilles séparées de même que la légende des figures. Les diagrammes seront tracés à l'encre de Chine sur papier calque. Les tableaux et les figures seront numérotés par des chiffres arabes, en nombre strictement nécessaire. Prière de ne pas inscrire les mêmes données dans les tableaux et figures. Les formules chimiques seront incluses dans le texte ; en outre, elles seront transcrites sur des feuilles séparées. L'ordre des références bibliographiques sera celui de leur mention dans le texte ; le nom de l'auteur sera précédé de l'initiale du prénom ; les publications périodiques seront présentées suivant les prescriptions internationales. Les références seront ajoutées à la fin de l'article ; elles paraîtront comme des notes, au bas de la page. Le texte sera précédé d'un résumé, comprenant 15 lignes au maximum.

L'entière responsabilité du contenu des articles appartient aux auteurs. On publie des articles dus aux collaborateurs roumains ou étrangers. Les auteurs recevront 50 tirés à part.

30

## TRAVAUX PARUS AUX ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

CORNEL BODEA et collab., **Tratat de biochimie vegetală**, Partea I, *Fitochimie*, vol. I (Traité de biochimie végétale, I$^{\text{ère}}$ partie. Phytochimie, I$^{\text{er}}$ vol.), 1964, 747 p. + 4 annexes + 2 planches couleurs, 41 lei.

IONEL HAIDUC, **Introducere în chimia ciclurilor anorganice** (Introduction à la chimie des cycles inorganiques), 1960, 339 p., 16 lei.

SILVIA IONESCU, **Reacții chimice induse de radiațiile ionizante** (Réactions chimiques produites par les radiations ionisantes), 1963, 271 p., 15 lei.

CORNELIA MOȚOC, **Acțiunea radiațiilor nucleare asupra corpului solid** (Action sur le corps solide des radiations nucléaires), 199 p., 8,25 lei.

TIBERIU NĂȘCUȚIU, **Cromatografia pe hîrtie a substanțelor anorganice** (Chromatographie sur papier des substances inorganiques), 1961, 320 p. + 3 pl., 13,90 lei.

C. D. NENIȚESCU, I. P. CANTUNIARI et I. G. DINULESCU, **Nomenclatura chimiei organice** (Nomenclature de la chimie organique), 1960, 96 p., 19,20 lei.

G. A. RĂDULESCU, **Proprietățile țițeiurilor romînești** (Propriétés des pétroles bruts roumains), 1961, 357 p. + 9 pl., 19,20 lei.

J. REICHEL, **Tehnologia coloranților antrachinonici** (Technologie des colorants anthraquinoniques), 1961, 440 p. + 3 pl., 21,50 lei.

**Symposion über aktuelle Fragen der Chemie und Technologie des Zellstoffes (Jassy, 24. — 27. September 1961)**, 1963, 627 p. + 4 pl., 39 lei.

ILIE VASILESCU, **Enzimele** (Les enzymes), 1961, 429 p., 22,80 lei.

I. P. „Informația" — c. 3223

43 426

Lei 12.—

F 1103

# REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

TOME 9
N° 11
Novembre 1964

ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

Rev. Roumaine Chim. 9, 679–790 (1964), Bucarest

## COMITÉ DE RÉDACTION

*Rédacteur en chef* :

C. D. NENIŢESCU, membre de l'Académie de la République Populaire Roumaine.

*Rédacteurs en chef adjoints* :

A. T. BALABAN et V. E. SAHINI, membres correspondants de l'Académie de la République Populaire Roumaine.

*Collège de rédaction* :

CR. SIMIONESCU, membre de l'Académie de la République Populaire Roumaine ; EM. BRATU, M. IONESCU et CONST. GH. MACAROVICI, membres correspondants de l'Académie de la République Populaire Roumaine, et Pr G. OSTROGOVICH.

La *Revue Roumaine de Chimie* paraît 12 fois par an.

Le prix d'un abonnement est de 120 lei.

Renouvelez votre abonnement pour 1965. En recevant votre numéro à temps, votre collection sera toujours complète.

Toute commande de l'étranger (fascicules ou abonnements) sera adressée à CARTIMEX, Boîte postale 134—135, Bucarest, Roumanie, ou à ses représentants à l'étranger.

Les manuscrits, les livres et les revues proposés en échange, ainsi que toute correspondance seront envoyés à la rédaction : 23, str. Dumbrava Roşie, Bucarest 9, Roumanie.

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT
1883

# REVUE ROUMAINE
# DE
# CHIMIE

Tome 9, N° 11 Novembre 1964

Page

D. CISMARU, Z. SIMON and C. VOLANSCHI, Infrared absorption spectra of bismuth nitrate and of bismuthyl nitrate . . . . . . . . . . . . 681

RODICA VÎLCU and FLORICA STANCIU, Heats of mixing in ternary systems . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 685

CONST. GH. MACAROVICI et G. SCHMIDT, Sur les combinaisons complexes avec les dérivés diphényliques. XIV. Les spectres IR et la structure de quelques combinaisons complexes de la benzidine avec les sels de Cu (II) des acides aliphatiques . . . . . . . . . . . . . . . . 693

RADU RALEA, GEORGE BURLACU et DIANE GIURGIU, Recherches oscillographiques avec l'électrode à jet d'amalgame de cuivre et zinc dans des milieux complexants. II . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 703

RADU RALEA, DIANA GIURGIU et SIMON FIȘEL, La séparation électrochromatographique de quelques isomères *cis-trans* et produits d'hydrolyse des complexes cobaltdiacidotétrammines . . . . . . . . . . . . . . . . 709

SIMION GOCAN et CANDIN LITEANU, Thermochromatographie sur papier. V. Quelques considérations sur la relation entre les valeurs $R_F$ et le gradient de température . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 715

D. FĂRCAȘIU, A. T. BALABAN and M. GUTMANN, On the acetylation of 4-chloro-3,4-dimethylpentane-2-one with acetyl chloride-1-$^{14}$C . . . . . 727

J. REICHEL, R. VÎLCEANU und W. SCHMIDT, Über die katalytische Kondensation von Tetrachlorkohlenstoff mit sekundären aromatischen Aminen 743

J. REICHEL, A. BALINT, A. DEMIAN und W. SCHMIDT, Über die Sulfonierung von 2-Methylnaphthalin mit Schwefelsäure bei 160°. I . . . . . . 751

H. GROHN und CLEOPATRA VASILIU-OPREA, Untersuchungen über den Reaktionsmechanismus beim mechano-chemischen Abbau von Polyamiden durch Schwingmahlung . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 757

N. TEODORESCU und CĂTĂLINA DEMETRESCU, Beiträge zum analytischen Studium neuer substituierter Säurehydrazide als Derivate der Benzoylamino-zimtsäure . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 779

*Rev. Roumaine Chim.* 9, 679–788 (1964), Bucarest

Revue Roumaine de Chimie, 9, 681—684 (1964)

# INFRARED ABSORBTION SPECTRA OF BISMUTH NITRATE AND OF BISMUTHYL NITRATE

D. CISMARU, Z. SIMON and C. VOLANSCHI

Institute of Physical Chemistry, Bucharest, Str. Dumbrava Roşie 23

*Received June 27, 1964*

The infrared absorption spectra of bismuth nitrate and of bismuthyl nitrate had been studied in order to make clear the nature of the bond between anion and cation, as well as the influence of the cation radius on the nature of this bond.

The spectrum of the dehydrated bismuth nitrate has been studied, since the hydrated bismuth nitrate is decomposed when one wants to obtain it as a solid alkali halide pellet. It was found that while in bismuth nitrate the bond is an ionic one, in the bismuthyl nitrate it has a pronounced covalent character (about 20 %); that might be due to larger ion $(BiO)^+$ radius, which introduces a certain hindrance to the formation of the $D_{3h}$ high symmetry lattice.

The configuration of the $NO_3^-$ ion, is plane[1] and has its nitrogen atom in the centre of a triangle formed by the three oxygen atoms. The symmetry of the free ion is $D_{3h}$ the oxygen atoms forming an equilateral triangle.

The symmetry can fall from $D_{3h}$ to $C_{2v}$ in case of a covalent bond of the $NO_3$ group. The partially covalent bond of the inorganic nitrates has been admitted by several authors as being the only one allowing to interpret the infrared spectra.[2-5] For the plan symmetric $NO_3^-$ ion the fundamental frequencies are given in table 1.

*Table 1*

**Fundamental frequencies of $NO^-_3$ ion[6]**

| $\nu_1 cm^{-1}$ | $\nu_2 cm^{-1}$ | $\nu_3 cm^{-1}$ | $\nu_4 cm^{-1}$ |
|---|---|---|---|
| 1 050 | 831 | 1 390 | 720 |

---

[1] PAULING, "The Nature of the Chemical Bond", 3rd ed., London, 1960, p. 283.
[2] F. VRATNY, *Appl. Spectroscopy*, **13**, 59 (1959).
[3] J. R. FERARO, *J. Mol. Spectroscopy*, **4**, 99 (1960).
[4] C. C. ADDISON and B. M. VATEHOUSE, *Chem. and Ind.*, **1958**, 464.
[5] B. M. VATEHOUSE, S. E. LIVINGSTONE and R. S. NYHOLM, *J. Chem. Soc.*, **1957**, 4222.
[6] T. G. KUJUMZELIS, *Z. Physik*, **110**, 760 (1938).

The $\nu_1$ and $\nu_2$ vibrations are not degenerated, their symmetry species being respectively $A_1'$ and $A_2''$, while $\nu_3$ and $\nu_4$ are doubly degenerate, their symmetry being $E$.

The conversion from the $D_{3h}$ to the $C_{2v}$ symmetry is responsible for the splitting of the $\nu_3$ vibration, as well as for the intensity increase and the displacement of the $\nu_1$ vibration.[5]

## EXPERIMENTAL PART

Both bismuth nitrate and bismuthyl nitrate (also known under the name of bismuth subnitrate) have been studied. Since the hydrated bismuth nitrate is decomposed during its pressing in the form of alkaline halide pellet, its dehydration was indispensable (in an exsiccator over concentrated sulphuric acid). Beside the KCl pellet technique, the spectra have been recorded by the suspension method in paraffin oil or in hexachloro-butadiene. The spectra have been recorded by means of a Zeiss UR 10 double-beam spectrophotometer. The bands thus obtained (in $cm^{-1}$) and which besides could not be due to the crystallization water are given in table 2.

*Table 2*

**Infrared bands of bismuth nitrates ($cm^{-1}$)**

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $NO_3BiO.H_2O$ (pellet with KCl) | 565 | 730 | 820 | 1 040 | 1 320 | 1 380 |
| $NO_3BiO.H_2O$ (suspension) | 570 | 730 | 820 | 1 040 | — | — |
| $Bi(NO_3)_3$ dehydrated (pellet with KCl) | — | — | 830 | — | 1 400 | — |

## RESULTS AND DISCUSSIONS

In the hexahydrated or dehydrated bismuth nitrate, in KCl pellets or in suspension, the $\nu_1$ vibration at about 1050 $cm^{-1}$ does not appear; it is completely symmetrical and prohibited by the selection rules of the $D_{3h}$ symmetry. Moreover, the $\nu_3$ vibration at 1400 $cm^{-1}$ appears unsplitted. Besides, it is to be remarked that the bismuth nitrate, like many other nitrates, does not show the band at 720 $cm^{-1}$.

In the case of the bismuthyl nitrate, the $\nu_1$ vibration appears at 1040 $cm^{-1}$, both in the KCl pellet and in suspension. The $\nu_3$ vibration appears also, but splitted (this spectrum evidences this fact by the suspension technique in tripen, which is not showing, like the paraffin oil, bands interfering in this domain with those of the nitrate ones); the frequency values resulting from the splitting are 1320 and 1380 $cm^{-1}$. In the bismuth subnitrate, a strong absorption band appears at 565 $cm^{-1}$, that could be ascribed to the bismuthyl group.

The agreement with the data given by the literature, concerning the frequency values, is good for both the bismuth [2] and the bismuthyl [7] nitrates.

The splittings in the infrared spectra of strontium, barium and silver chlorates (as compared with the alkaline ones), [8] point out a deformation of the chlorate ion under the influence of the $Sr^{++}$, $Ba^{++}$ and $Ag^{+}$ ions. One could expect that the $Bi^{+++}$ ion too, having a high charge and having therefore strong polarising abilities, would deform the $NO_3^-$ ion (i.e. that the $O_2NO^- - Bi^{+++}$ bond would have a partially covalent character). The infrared spectrum of the bismuth nitrate shows that the $NO_3^-$ holds its $D_{3h}$ symmetry, which means that the $O_2NO^- - Bi^{+++}$ bond has a pure ionic character. The existence of partially covalent bonds between ions of opposite charges in crystals is probably depending not only on the polarizing action of ions (i.e. on forming covalent bonds), but also on the characteristics of the crystalline structure; sometimes a purely electrostatic interaction in the conditions of a high spatial symmetry would be energetically favoured.

The splittings observed in the bismuthyl nitrate show that the symmetry of the $NO_3^-$ ion is here somewhat reduced ($C_{2v}$), hence the $O_2NO^- - Bi^{+++}$ link is of a partially covalent nature. This could be due to the fact that the biatomic $(BiO)^+$ ion, being larger than the $Bi^{+++}$ ion, does not allow the formation of a high $D_{3h}$ symmetry lattice; it could be due also to the resonance of covalent limit structures [1] in the bismuthyl nitrate:

$$O_2NO^-Bi^+{=}O \leftrightarrow O_2N{-}O{-}Bi{=}O \leftrightarrow O_2N^+O{-}Bi{=}O^-.$$

In order to estimate the contribution of the covalent limit structure in the bismuthyl nitrate, we shall endeavour to correlate the vibrations of the $NO_3$ group in the nitrate ion ($NO_3^-$, with a $D_{3h}$ symmetry) with those in the alkylic nitrates [9] ($O_2N{-}O{-}R$ — an oxygen of the $NO_3$ being implied in a covalent bond, with a $C_{2v}$ symmetry as well as with those in the bismuthyl nitrate. The probable correlation diagram shall be as given in table 3.

*Table 3*

**Correlation diagram**

| $NO_3^-$ ($D_{3h}$) | $O_2NOBiO$($C_{2v}$) | $O_2$ NOAlk($C_{2v}$) |
|---|---|---|
| $\nu_1$ ($A_1'$) : 1 050 $cm^{-1}$ | 1 040 $cm^{-1}$ | 1 000 ± 30( ) $cm^{-1}$ ($A_1$) |
| $\nu_2$ ($A_2''$) 831 ,, | 820 ,, | 860 ,, ($B_1$) |
| $\nu_3$ ($E'$) 1 390 ,, | 1 320 ,, | 1 280 ,, ($A_1+B_2$) |
| | 1 380 ,, | 1 630 ,, |
| $\nu_4$ ($E'$) 720 ,, | 730 ,, | 760 ,, ($A_1+B_2$) |
| | | 700 |

---

[7] F. A. Miller and C. H. Wilkins, *Analyt. Chem.*, **24**, 1253 (1952).

[8] V. E. Sahini, M. Feldman and I. Pîrcălăbescu, *Anal. Univ. București*, **30**, 43 (1961).

[9] R. A. Carrington, *Spectrochim. Acta*, **16**, 1279 (1961).

The band about 1000 $cm^{-1}$ of the alkylic nitrates has been ascribed sometimes to C – O vibrations.[9] It appears in all alkaline nitrates spectrale though between rather wide limits. Both the correlation diagram and the presence of the 1 040 $cm^{-1}$ band in the bismuthyl nitrate suggest the correlation between this band of the alkylic nitrates and the $\nu_1$ $(A_1)$ vibration of the nitrate ion.

In order to compute the contribution of the covalent bond we used the formula[10] :

$$p\,(\mathrm{cov}) = \frac{\nu_{\mathrm{mixed}} - \nu_{\mathrm{ionic}}}{\nu_{\mathrm{covalent}} - \nu_{\mathrm{ionic}}}$$

where :

$\nu_{\mathrm{ionic}}$, $\nu_{\mathrm{mixed}}$ and $\nu_{\mathrm{covalent}}$ are frequencies of compounds whose links possess the respective characters.

With the aid of the $\nu_3 = 1390$ ; 1320 and 1280 $cm^{-1}$ bands, one obtains $p\,(\mathrm{cov}) = 63\%$.

With the aid of the $\nu_4 = 720$ ; 730 and 760 $cm^{-1}$ bands, one obtains $p\,(\mathrm{cov}) = 25\%$, while the ratio between the $\nu_3$ band splitting of the bismuthyl nitrate (60 $cm^{-1}$) and that of the alkylic nitrates (350 $cm^{-1}$) gives $p\,(\mathrm{cov}) = 17\%$.

In any case, the contribution of the covalent limit structure in the bismuthyl nitrate is considerable, since it constitutes probably nearly 20%.

## CONCLUSIONS

The study of the infrared spectra of the bismuth and bismuthyl nitrates shows that in the former case the bond between cation and anion is a purely ionic one (probably on account of certain peculiarities of the crystalline lattice). As for the latter case the bond has a marked covalent nature.

---

[10] N. I. Schmelz, T. Miyazawa, S. Mizushima, T. J. Lave and J. V. Quagliano *Spectrochim. Acta*, **9**, 51 (1957).

Revue Roumaine de Chimie, 9, 685—692 (1964)

# HEATS OF MIXING IN TERNARY SYSTEMS

RODICA VÎLCU and FLORICA STANCIU

University of Bucharest Laboratory of Physical Chemistry, B-dul Republicii 13

*Received May 21, 1964*

The thermo-effects which accompany the formation of the ternary system benzene-carbon tetrachloride-*n*-heptane were determined on mixing at 25°. The mixing process is endotherm. The mixing heats calculated according to experimental data were compared with the values of the heats of mixing calculated according to Scatchard's equation. The agreement of the two series of values remains within the limits of a difference between — 2.70 percent and + 2.50 percent. The experimental device allows the recording of thermo-effects (depending on time).

In a previous paper [1] we determined the thermal effects which accompany the phenomenon of mixing in the case of the formation of binary systems from completely miscible liquid components.

The present paper is evidence of the thermochemical peculiarities of the ternary systems consisting in components which also compose the binary systems previously studied : benzene, carbon tetrachloride and *n*-heptane.

The thermochemical analysis of binary systems and especially of ternary systems has not only a practical significance but it proves scientifically the theories concerning the character of liquids and solutions. [2]

The character of the ternary system chosen, was determined by the character of the components of previously studied binary systems. [1] Thus, the possibility of correlating the heats of mixing of binary and ternary systems was created. The generalization of this correlation allows to foresee the thermo-effects which accompany the formation of ternary systems by using as calculation elements the results of calorimetric experiments in binary systems. The heats of mixing which accompany the formation of the ternary systems benzene-carbotetrachloride-*n*-heptane were experimentally determined in this paper by a method of adiabatic calorimetry, in standard conditions. The elements provided by the experiments in binary systems were developed through a modified recurrence formula (II), proposed by us [1] for the calculation of the heats of mixing in binary systems. [1]

---

[1] R. Vîlcu and F. Stanciu, *Anal. Univ. Bucureşti* (to be published).

[2] V. P. Belousov and A. G. Morachevschi, *Vestnik, Leningrad Univ.*, 1, 96 (1962).

$$(\Delta H_{12})_r = \frac{(\Delta H_{12})_{r-1}}{(n_2)_{r-1}}\,[(n_2)_{r-1} - x] + C_r(\Delta T)_r/[(n_1)_r + (n_{r_2})_{r-1} - x + y] \quad \text{(I)}$$

in which:

$(\Delta H_{12})_r$ = heat of mixing of $n_2$ moles from component 2 with $n_2$ moles from component 1;
$r$ = number of the determination;
$n_1$ = number of moles of component 1;
$(n_2)_{r-1} - x + y = (n_2)_r$ = number of moles of component 2;
$x$ = decrease of concentration in component 2 (in moles);
$y$ = increase of concentration in component 2 (in moles);
$C_r$ = caloric capacity of the system.
$\Delta T$ = variation of temperature recorded during the mixing.

This equation was also applied in calculating the mixing thermo-effects of ternary systems formed by the addition, of the third component to a binary system. For this purpose we considered the thermo-effect accompanying the formation of the binary system with arbitrary composition. The composition was chosen at the beginning of a series of experiments. The equation (I) is adapted in the case as follows II.

$$(\Delta H_{123})_r = \left\{\left(\frac{\Delta H_{123}}{n_3}\right)_{r-1}[(n_3)_{r-1} - x_3] + \Delta H_{12} + C_r(\Delta T)_r\right\} \cdot \frac{1}{(n_1)_r\,(n_2)_r\,(n_3)_r} \quad \text{(II)}$$

where a part of the quantities have the significance previously given and the others are explained as follows:

$(\Delta H_{123})_r$ = heat of mixing of $n_1$ moles of component 1 with $n_2$ moles of component 2 and $n_3$ moles of component 3.
$x_1$, $x_2$, $x_3$ = decrease of concentration (in moles) for each component.

The equation (I) used for the calculation of the heat of mixing in binary systems was easily brought to form (II) which allows to estimate the thermo-effects at the formation of ternary systems. These equations deduced from experimental considerations show a correlation between the thermochemical behaviour of the systems with two and three miscible components.

The possibility of expressing the correlation of the thermo-effects at binary and ternary mixing is given in the equations of several research workers. [3-7]

---

[3] J. H. Hildebrand and S. E. Wood, *J. Chem. Phys.*, **1**, 817 (1933).

[4] G. Scatchard, *Chem. Rev.*, **8**, 321 (1931).

[5] I. Prigogine and V. Mathot, *J. Chem. Phys.*, **20**, 49 (1952).

[6] R. L. Scott, *Discuss Faraday Soc.*, **15**, 44 (1953).

[7] C. C. Tsao and A. T. Smith, *Chem. Eng. Progr. Symp.*, **7**, 49, (1953).

The first equation for the calculation of the heats of mixing in ternary systems with perfectly miscible components was proposed by Redlich and Kister [8] and subsequently modified by Scatchard. [4]

$$\Delta H_{123} = N_1 N_2 \sum_w A_{w12} (N_1 - N_2)^w + N_1 N_3 \sum_w A_{w13} (N_1 - N_3)^w +$$

$$+ N_2 N_3 \cdot \sum_w A_{w23} \cdot (N_2 - N_3)^w \qquad \text{(III)}$$

in which :

$N_1$, $N_2$, $N_3$ = molar fractions of the components of the ternary system ;

$A_{w12}$, $A_{w13}$, $A_{w23}$ = constant quantities ;

$w = 0, 1, 2, 3 \ldots$

The constants of the equation can be determined by a peculiar method by using Vettin's discontinuous orthogonal polynoms discussed in the paper of W. Jost and H. Rőck. [9]

An equation similar to equation (III) for the calculation of the heat of mixing of ternary systems was proposed by Tsao and Smith. [7] Although these equations contain constants which can be determined by rigorous methods, the expression of the ternary heats of mixing, independent of these constants, is preferred, since this expression depends on the heats of mixing for components in binary systems, obtained either from experimental data or from calculations according to various peculiar equations. The general equation of the heats of mixing in binary systems is the following :

$$\frac{\Delta H_{12}}{N_1 N_2} = \sum_w A_w (N_1 - N_2)^w \qquad \text{or} \qquad \frac{\Delta H_{12}}{N_1 N_2} \sum_w A_w (2\,N_1 - 1)^w \qquad \text{(IV)}$$

in which $\Delta H_{12}$ are the binary heats of mixing, thus we can find a relation between the thermo-effects obtained at the formation of binary and ternary systems by taking into account the identity of constants $A_w$ in equations (III) and (IV). Each term of equation (III) can be expressed in connection with a heat of mixing of the components in a binary system, by observing that the molar fractions $N_1$, $N_2$ in equation (IV) are substituted by the molar fractions ($N_1'$ and $N_2'$) of the components of the binary system, equivalent to the molar fractions of the same components in the ternary mixture.

---

[8] Redlich and Kister, *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 2, 341 (1948).

[9] W. Jost and H. Röck, *Chem. Eng. Sci.*, **3**, 17 (1954).

According to equation (IV) it results :

$$\frac{\Delta H_{12}}{N'_1 N'_2} = \sum_w A_{w12}(2N'_1 - 1)^w \qquad \text{(IVa)}$$

$$\frac{\Delta H_{13}}{N'_1 N'_3} = \sum_w A_{w13}(2N'_1 - 1)^w \qquad \text{(IVb)}$$

$$\frac{\Delta H_{23}}{N'_2 N'_3} = \sum_w A_{w23}(2N'_2 - 1)^w . \qquad \text{(IVc)}$$

If $N'_1$ in equation (IV a) is so chosen that $2N'_1 - 1 = N_1 - N_2$, the first sum in equation (III) can be replaced by the equivalent term of equation (IV a), namely by $\Delta H_{12}/N'_1 N'_2$.

In a similar way $N'_1$ in equation (IV b) is so chosen that $2N'_1 - 1 = N_1 - N_3$, and $N'_2$ in equation (IVc) so that $2N'_2 - 1 = N_2 - N_3$.

From equations (IV a), (IV b), (IV c) and (III) the following relation is obtained :

$$\Delta H_{123} = N_1 N_2 \frac{\Delta H_{12}}{N'_1 N'_3} + N_1 N_3 \frac{\Delta H_{13}}{N'_1 N'_3} + N_2 N_3 \frac{\Delta H_{23}}{N'_2 N'_3} . \qquad \text{(V)}$$

This symmetrical equation allows to calculate the thermo-effects accompanying the formation of the ternary systems, according to the thermo-effects of binary systems, in the case of perfectly miscible components. This equation verifies the experimental results obtained by means of equation (II).

Comparative data on the thermo-effects accompanying the formation of the ternary systems according to the equations (II) and (V) are given in tables 1 and 2.

*Table 1*)*

| $N_{C_7H_{16}}$ | $N_{C_6H_6}$ | $\Delta H_{123(exp)}$ cal/mol | $\Delta H_{123(calc)}$ cal/mol |
|---|---|---|---|
| 0.0336 | 0.9181 | 43.4 | 43.97 |
| 0.0650 | 0.8830 | 74.3 | 73.82 |
| 0.0974 | 0.8575 | 102.8 | 102.71 |
| 0.1024 | 0.8271 | 123.3 | 123.57 |
| 0.1928 | 0.7669 | 169.9 | 172.52 |
| 0.2228 | 0.7387 | 185.8 | 188.50 |
| 0.3131 | 0.6529 | 228.1 | 223.00 |
| 0.4887 | 0.4889 | 245.1 | 242.30 |
| 0.5227 | 0.4532 | 233.8 | 235.34 |
| 0.6373 | 0.3445 | 204.1 | 203.81 |
| 0.6822 | 0.3019 | 182.2 | 181.67 |
| 0.7338 | 0.2527 | 155.0 | 155.25 |
| 0.7900 | 0.1993 | 130.1 | 129.22 |
| 0.8495 | 0.1429 | 99.2 | 98.58 |

*) Composition of the binary mixture: $N_{C_6H_6} = 0.9500$
$N_{CCl_4} = 0.0500$

*Table 2* *)

| $N_{C_7H_{16}}$ | $N_{C_6H_6}$ | $\Delta H_{123}(\mathrm{exp})$ cal/mol | $\Delta H_{123}(\mathrm{calc})$ cal/mol |
|---|---|---|---|
| 0.0351 | 0.4830 | 46.6 | 47.82 |
| 0.0692 | 0.4659 | 61.5 | 60.00 |
| 0.1370 | 0.4321 | 107.8 | 105.21 |
| 0.2018 | 0.3996 | 115.6 | 115.44 |
| 0.2633 | 0.3670 | 135.0 | 138.11 |
| 0.3222 | 0.3392 | 156.2 | 156.19 |
| 0.4027 | 0.2989 | 172.2 | 170.44 |
| 0.5902 | 0.2151 | 156.1 | 155.22 |
| 0.6079 | 0.1963 | 145.2 | 143.15 |
| 0.6486 | 0.1759 | 130.4 | 130.00 |
| 0.6928 | 0.1537 | 113.2 | 112.50 |
| 0.7452 | 0.1275 | 94.0 | 93.22 |
| 0.7979 | 0.1012 | 72.0 | 71.50 |
| 0.8556 | 0.0713 | 47.5 | 48.82 |
| 0.9200 | 0.0389 | 25.1 | 25.26 |

*) Composition of the binary mixture: $N_{C_6H_6} = 0.5005$
$N_{CCl_4} = 0.4995$

## APPARATUS

The adiabatic calorimeter used for experiments and the measuring system of temperature variations were described in a previous paper.[1] We shall show only the modifications made to the experimental device.

The dynamical character of the experimental determinations, implies the knowledge of the dependence between temperature and time. For the convenience of measurements and at the same time in order to present as correctly as possible the evolution of the experiments, we obtained on photographic plate this dependence for the period preceding the mixing, for the mixing period and for the final period. For this purpose, the potentiometric connection from the previous paper[1] was replaced by a resistance bridge coupled to a coordinate recorder. The thermo-signal receiver of the first connection was a thermometer with nickel resistance (100 Ω at 0° with a thermal coefficient of $6.17 \cdot 10^{-3}$ Ω/°C). We replaced this thermometer by a thermo-resistive transducer (*T*) with a thermal coefficient ten times higher than the thermal coefficient of the nickel resistance. The thermistor (*T*), mounted in the bridge, transmits the thermo-signal to the recorder (*I*) (fig. 1).

The recorder operates according to the following principle : A light beam directed by an optical system falls upon two mirror galvanometers with mounted in vertical and horizontal system ($G_1$ and $G_2$). Each galvanometer is connected to the transducer of a certain quantity, in our case the temperature and the time.The variation of these quantities determines the deviation of the galvanometers. The light beam is deviated simultaneously on the vertical and the horizontal line. The horizontal deviation is proportional to time and is obtained by applying a linearly variable voltage at the terminals of the $G_2$ galvanometer. This voltage is obtained by means of a polarographic cylinder ($P$) which turns with constant speed. If $\Delta y$ is the vertical deviation of the $G_1$ galvanometer and $\Delta x$ the horizontal deviation of the $G_2$ galvanometer, then between the two deviations we have the following relation :

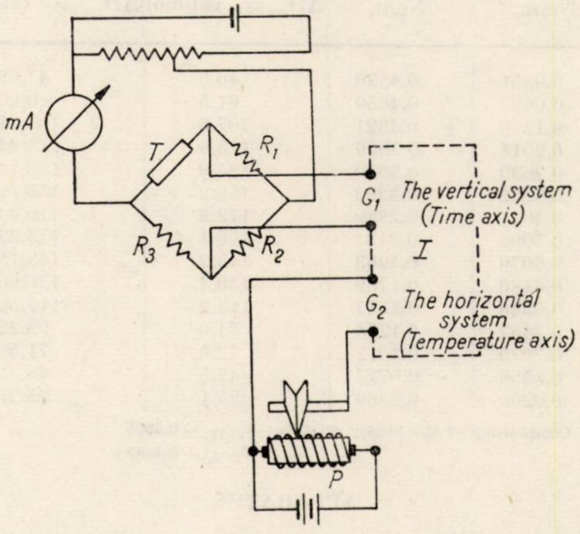

mA
T
$R_1$
$R_2$
$R_3$
$G_1$
The vertical system
(Time axis)
I
$G_2$
The horizontal system
(Temperature axis)
P

Fig. 1

$$\Delta y = f(\Delta x).$$

As $\Delta x$ is proportional to time,

$$\Delta y = f(K\,t)$$

where function $f$ represents the law of the studied phenomenon, recorded by the recordings on the photographic plate.

Such curves were obtained for each of the ternary compositions studied and they show with high accuracy the temperature jumps in the mixing process of a binary system with a third component. The figures below give the representative curves for two mixing processes (fig. 2) (fig. 3).

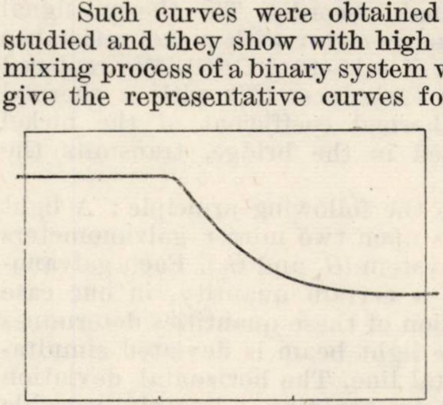


Fig. 2

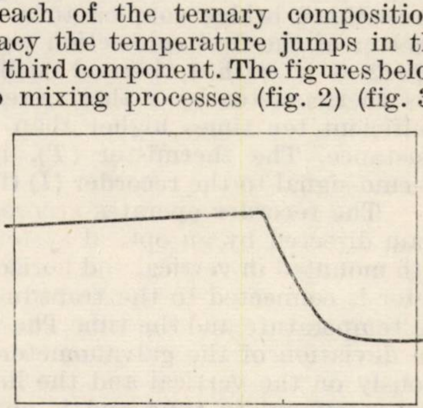


Fig. 3

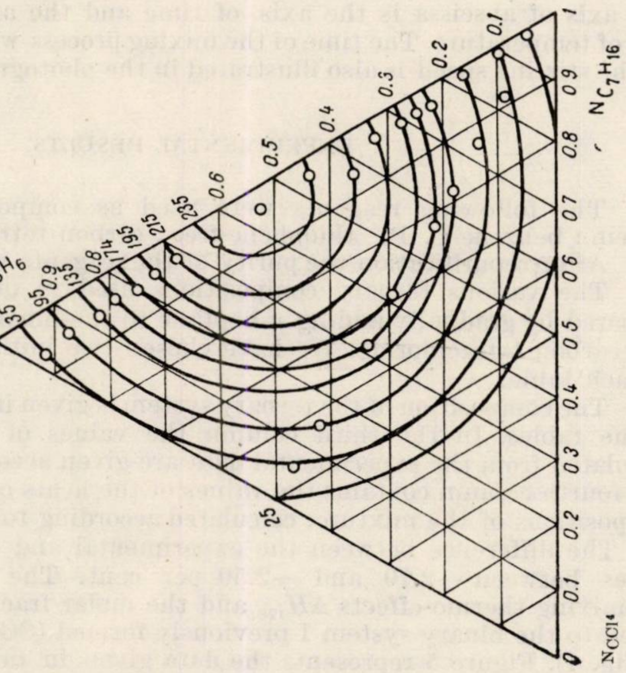

$N_{C_6H_6}$
1
0.9
0.8
35
95
135
174
195
215
235
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
1
25
$N_{CCl_4}$
0 0.1 0.2 0.3 0.4 0.5 0.6 0.7 0.8 0.9 1
$N_{C_7H_{16}}$

Fig. 5

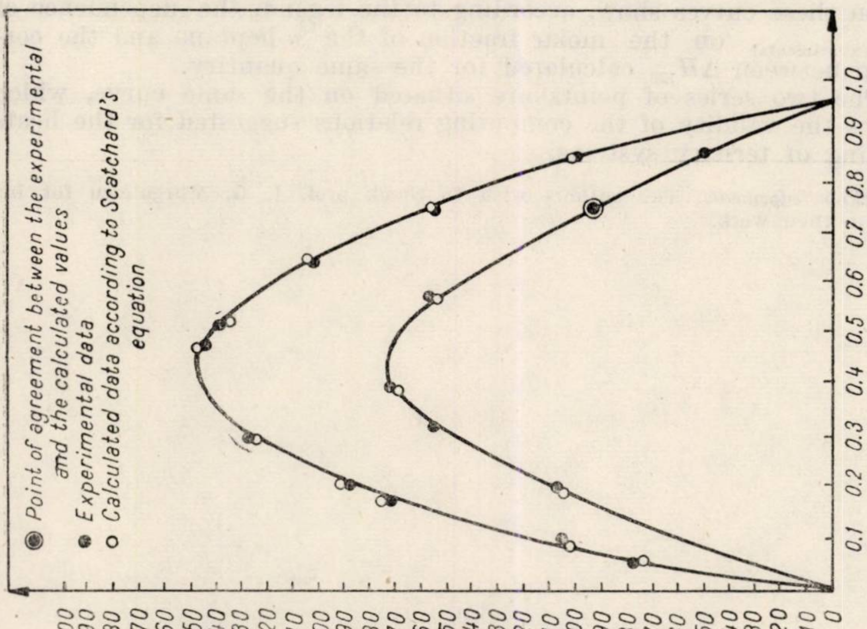

Point of agreement between the experimental and the calculated values
Experimental data
Calculated data according to Scatchard's equation
$\Delta H \frac{cal}{mol}$
300 290 280 270 260 250 240 230 220 210 200 190 180 170 160 150 140 130 120 110 100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 0
0.1 0.2 0.3 0.4 0.5 0.6 0.7 0.8 0.9 1.0
$N_{C_7H_{16}}$

Fig. 4

The axis of abscissa is the axis of time and the axis of ordinate is the axis of temperature. The time of the mixing process which is also influenced by the stirring speed is also illustrated in the photograph.

## EXPERIMENTAL RESULTS

The following reagents were used as components of the ternary system : benzene C. P. thiophene-free ; carbon tetrachloride ; *n*-heptane.

After repurification the purity of the reagents was strictly controlled.

The various ternary compositions used in our experiments were prepared by gradually adding *n*-heptane to the binary systems of benzene and carbon tetrachloride. We have chosen two initial compositions given in each table.

The composition of the ternary system is given in the first two columns of the tables. In the third column the values of the heats of mixing calculated from the experimental data are given according to equation (II). The fourth column contains the values of the heats of mixing for the same compositions of the mixture, calculated according to Scatchard's equation (V). The difference between the experimental and the calculated values varies between $-2.70$ and $+2.50$ per cent. The dependence between the mixing thermo-effects $\Delta H_{123}$ and the molar fraction of the component added to the binary system I previously formed ($CCl_4$ - $C_6H_6$) can be seen in (fig. 4). Figure 5 represents the data given in table 2. The distinctive signs on these curves show, according to the legend, the dependence of $\Delta H_{123\ \text{experimental}}$ on the molar fraction of the *n*-heptane and the correlation between $\Delta H_{123}$ calculated for the same quantity.

The two series of points are situated on the same curve, which confirms the validity of the computing relations suggested for the heats of mixing of ternary systems.

*Acknowledgements.* The authors wish to thank prof. I. G. Murgulescu for his interest in their work.

Revue Roumaine de Chimie, **9**, 693—702 (1964)

# SUR LES COMBINAISONS COMPLEXES AVEC LES DÉRIVÉS DIPHÉNYLIQUES

## XIV. LES SPECTRES IR ET LA STRUCTURE DE QUELQUES COMBINAISONS COMPLEXES DE LA BENZIDINE AVEC LES SELS DE Cu (II) DES ACIDES ALIPHATIQUES

CONST. GH. MACAROVICI et G. SCHMIDT

Chaire de Chimie Générale, Université de Cluj

*Reçu le 1er juin 1964*

Dans des travaux précédents, [1, 2, 3] on a obtenu une série de combinaisons complexes de la benzidine avec les sels de Cu (II) des acides organiques aliphatiques (formique, acétique, propionique, butyrique, isobutyrique, valérianique, isovalérianique, capronique et caprylique. Les combinaisons I. . . IX, indiquées dans le texte, peuvent être encadrées dans les trois types A, B, C, donnés précédemment. En général, la structure des substances étudiées se présente comme celle des polymères de coordination.

Dans plusieurs notes précédentes, [1,2,3] nous faisions état du mode d'obtention d'une série de combinaisons complexes de la benzidine avec les sels de cuivre (II) des acides organiques aliphatiques. On a obtenu trois types plus importants de combinaisons, auxquelles on a attribué initialement les formules suivantes :

A. [Cu Bzd] $(\text{anion})_2$ Anion = formique, acétique, butyrique,
B. [Cu Bzd] [Cu $(\text{anion})_4$] isobutyrique, valérianique, capronique
C. [$H_2$Bzd] [Cu $(\text{anion})_4$] et caprylique ;
Bzd = benzidine.

Au moyen de la méthode photocolorimétrique [4] on a montré que certaines de ces combinaisons se formaient aussi dans des solutions diluées.

---

[1] Const. Gh. Macarovici et G. Schmidt, *Studii şi Cercetări Chim. Fil. Cluj*, **10**, 59 (1959).

[2] Const. Gh. Macarovici et G. Schmidt, *Studii şi Cercetări Chim. Fil. Cluj*. **10**, 245(1959).

[3] Const. Gh. Macarovici et G. Schmidt, *Stud. Univ. Babeş Bolyai, Chem.* Ser. I, Fasc. *2*, 103 (1960).

[4] Const. Gh. Macarovici et G. Schmidt, *Rev. Chim. Acad. R.P.R.*, **7**, 303 (1962).

Afin d'obtenir quelques données qui permettraient, éventuellement, d'élucider la structure de ces substances, on a effectué les spectres en IR des combinaisons suivantes, synthétisées par nous [1,2,3] :

I. [Cu Bzd] (formique)$_2$ brune
II. [Cu Bzd] (acétique)$_2$ verte
III. [Cu Bzd] (propionique)$_2$ brune
IV. [Cu Bzd] (butyrique)$_2$ verte
V. [Cu Bzd] (isovalérianique)$_2$ verte
VI. [Cu Bzd] (caprylique)$_2$ verte
VII. [Cu Bzd] [Cu (propionique)$_4$]
VIII. [Cu Bzd] [Cu (caprylique)$_4$] verte
IX. [$H_2$Bzd] [Cu (acétique)$_4$] brune.

On a enregistré aussi les spectres IR de la benzidine (X) du formiate de cuivre (XI), de l'acétate de cuivre (XII), du propionate de cuivre (XIII), du butirate de cuivre (XIV) et du caprylate de cuivre (XV). Les spectres de ces dernières substances, obtenues par nous, concordent avec les spectres indiqués dans la littérature. [5]

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les spectres ont été enregistrés dans le domaine de 3600—400 cm$^{-1}$ à l'aide d'un spectrophotomètre UR 10 Zeiss Jena, à double faisceau. Les substances ont été étudiées à l'état solide sous forme de pastilles dans KBr.

Les fréquences caractéristiques, que nous avons poursuivies, sont reportées au tableau 1.

## DISCUSSION DES RÉSULTATS

Si l'on compare le spectre de la benzidine à ceux des combinaisons complexes, on observe, outre les fréquences caractéristiques dues aux différentes vibrations de l'anion (fonction $COO^-$), certains changements dans les vibrations du groupe aminé, en fonction du type de la combinaison complexe.

Pour le groupement $COO^-$ sont caractéristiques deux bandes[6] : une bande dans le domaine 1613—1563 cm$^{-1}$ (vibration d'allongement antisymétrique) et une autre à environ 1430 cm$^{-1}$ (vibration d'allongement symétrique).

La difficulté d'interpréter ces spectres réside dans le fait qu'une série de bandes caractéristiques aux divers groupements, se superposent. Ainsi, par exemple, la bande qui correspond à la vibration de déformation (scissors) du groupement $NH_2$ ($\delta$ $NH_2$), qui se trouve dans le domaine spectral de 1 650—1 580 cm$^{-1}$, se superpose à la bande de la vibration d'allongement antisymétrique du groupement $COO^-$, comprise entre 1613—1563 cm$^{-1}$, et à la vibration $C = C$ du phényle (à environ 1 600 cm$^{-1}$).

De même, la bande qui correspond à la vibration de déformation du groupement $CH_2$ du radical aliphatique, ayant sa position autour de 1460 cm$^{-1}$, s'unit ordinairement à la vibration d'allongement symétrique du groupement $COO^-$, situé autour de 1430 cm$^{-1}$.

---

[5] B. R. Lakshmanan, *J. Indian Inst. Sci.*, **38A**, 217 (1956) ; *Chem. Abstr.*, 5554 i (1957).

[6] W. Brügl, « Einführung in die Ultrarotspektroskopie », 2. Aufl., Verlag von Dr. D. Steinkopff. Darmstadt, 1957, p. 328.

Alors même que sur la bande large du domaine 1 600 $cm^{-1}$ on distingue des maxima, il est très difficile de préciser laquelle des vibrations est caractéristique pour le maximum respectif. C'est pourquoi les vibrations susmentionnées ne sont pas utilisables pour des interprétations précises. Néanmoins, nous les avons reportées sur le tableau 1, sous la réserve d'une probabilité.

Les seules bandes qui permettent de formuler d'éventuelles conclusions quant à la structure de ces combinaisons complexes sont celles qui correspondent aux vibrations $\nu_s$ et $\nu_a$ du groupement $NH_2$, qui, pour la fonction qui n'est liée dans le complexe, présente deux bandes d'absorption dans le domaine 3 500—3 300 $cm^{-1}$. Lorsque la fonction aminée est liée à un générateur de complexe, les deux bandes subissent un déplacement vers des numéros d'onde plus petits, compris entre 3 400—3 100 $cm^{-1}$.

La benzidine, qui est le ligand dans ces combinaisons complexes, présente deux bandes d'intensité moyenne à 3 390 $cm^{-1}$ ($\nu_a$) et à 3 320 $cm^{-1}$ ($\nu_s$). Les valeurs relativement petites peuvent s'expliquer par l'association par des ponts d'hydrogène des molécules de benzidine.

Pour quelques-unes des combinaisons complexes, on observe un déplacement de ces bandes vers des numéros d'onde encore plus petits. Tel est le cas des complexes [CuBzd][Cu(propionique)$_4$] (VII), [Cu Bzd] (isovalérianique)$_2$ (V) et [Cu Bzd] [Cu (caprylique)$_4$] (VIII), où ces bandes apparaissent à 3 300 $cm^{-1}$ $\nu_a$ et 3 240 $cm^{-1}$ (coude) $\nu_s$ (VII), à 3 325 $cm^{-1}$ $\nu_a$ et à 3 225 $cm^{-1}$ $\nu_s$ (V) et à 3 300 $cm^{-1}$ $\nu_a$ et à 3235 $cm^{-1}$ $\nu_s$ (VIII). Cette situation montre que les deux groupes aminés sont engagés dans le complexe.

D'autre part, dans les spectres IR des complexes : [Cu Bzd] (formique)$_2$ (I), [CuBzd](acétique)$_2$ (II), [$H_2$Bzd][Cu(acétique)$_4$] (IX), [Cu Bzd] (propionique)$_2$ (III), [Cu Bzd] (butirique)$_2$ (IV) et [Cu Bzd] (caprylique)$_2$ (VI), à côté des vibrations $\nu_a$ et $\nu_s$, apparaissent aussi les vibrations $\nu_a$ et $\nu_s$ libres (voir tableau 1).

Cependant, dans le cas des combinaisons (IV) et (VI), les bandes qui correspondent aux vibrations $\nu_a$ et $\nu_s$ libres sont très pâles, et dans les substances (I) et (II), l'une des deux vibrations du groupement aminé libre se superpose à l'une des vibrations du groupement aminé engagé dans le complexe.

La vibration de déformation du groupement aminé $\delta NH_2$ se manifeste dans le cas de la benzidine libre par l'apparition d'une bande moyenne intense à 1 615 $cm^{-1}$. Lorsqu'elle est engagée dans le complexe du groupement aminé, cette bande subit un déplacement vers des numéros d'onde plus petits, compris entre 1590—1555 $cm^{-1}$. Dans ce cas aussi, en raison de la superposition à la vibration d'allongement antisymétrique du groupement $COO^-$, la position de ce dernier est difficile à préciser.

*Quelques considérations sur la structure de ces combinaisons.*

Une étude rœntgénographique de l'acétate de cuivre, Cu $(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$, effectuée par J. N. van Niekerk et F.R.L. Schoening,[7,8] a révélé

---

[7] J. N. van Niekerk et F. R. L. Schoening, *Acta Cryst.*, **6**, 227 (1953).

[8] J. N. van Niekerk et F. R. L. Schoening, *Acta Cryst.*, **6**, 609 (1953).

*Tableau*

| No. crt. | Combinaison | Vibration de déformation pour le groupement COO⁻ | Vibration d'allongement CN (si le groupement $NH_2$ est lié) | Vibration d'allongement CN (si le groupement $NH_2$ est libre) | Vibration de déformation CH | Vibration d'allongement COO⁻ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Benzidine (X) | — | — | 1 267 | — | — |
| 2 | Cu (formique)$_2$ · 4 $H_2O$ (XI) | 930 | — | — | 1 330 | 1 390 |
| 3 | [CuBzd] (formique)$_2$ (I) | 940 | 1 250 | 1 280 | 1 330<br>1 350 | 1 425<br>1 405 |
| 4 | Cu (acétique)$_2$ · $H_2O$ (XII) | 950 | — | — | 1 350 | 1 445 |
| 5 | [CuBzd] (acétique)$_2$ (II) | 935 | 1 242 | 1 290 | 1 345 | 1 430 |
| 6 | [Cu (acétique)$_4$] [$H_2$Bzd] (IX) | 935 | 1 245 | 1 287 | 1 335 | 1 440 |
| 7 | Cu (propionique)$_2$ $H_2O$ (XII) | — | — | — | 1 375<br>1 305 | 1 425 |
| 8 | [CuBzd] (propionique)$_2$ (III) | 985 | 1 240 | 1 280 | 1 375<br>1 305 | 1 425 |
| 9 | [CuBzd] [Cu (propionique)$_4$] (VII) | — | 1 250 | — | 1 380<br>1 310 | 1 432 |
| 10 | Cu (butirique)$_2$ · $H_2O$(XVI) | 900–1000 | — | — | 1 376<br>1 346<br>1 319 | 1 420 |
| 11 | [CuBzd] (butirique)$_2$ (IV) | 935 | 1 250 | 1 270 | 1 382<br>1 322 | 1 435 |
| 12 | [CuBzd] (isovalérianique)$_2$ (V) | 985 | 1 250 | 1 280 | 1 345<br>1 330 | 1 425 |
| 13 | Cu (caprylique)$_2$ · $H_2O$ (XV) | — | — | — | 1 370<br>1 340<br>1 315 | 1 425 |
| 14 | [CuBzd] (caprylique)$_2$ (VI) | 985 | 1 250 | 1 270 | 1 375<br>1 313 | 1 430 |
| 15 | [CuBzd] [Cu (caprylique)$_4$] (VIII) | — | 1 250 | — | 1 395 | 1 440 |

*1*

| Vibration de déformation $NH_2$ | Vibration d'allongement antisymétrique $COO^-$ | Vibration stretching CH | Vibration d'allongement symétrique $NH_2$ (si le groupement $NH_2$ est libre) | Vibration d'allongement antisymétrique $NH_2$ (si le groupement $NH_2$ est lié) | Vibration d'allongement symétrique $NH_2$ (si le groupement $NH_2$ est libre) | Vibration d'allongement antisymétrique $NH_2$ (si le groupement $NH_2$ est libre) | Vibration OH (de l'eau) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 651 | — | — | — | — | 3 320 | 3 390 | — |
| — | 1 590 | 2 925 | — | — | — | — | 3 200 |
| 1 580<br>1 650 | 1 610 | 2 925 | 3 180 | 3 230 | 3 330 | 3 450 | — |
| — | 1 600 | 2 940 | — | — | — | — | 3 400 |
| 1 590 | 1 610 | 2 925 | 3 225 | 3 338 | 3 338 | 3 455 | — |
| 1 590 | 1 610 | 2 930 | 3 230 | 3 300 | 3 340 | 3 450 | — |
| — | 1 600 | 2 920 | — | — | — | — | 3 440 |
| 1 568 | 1 615 | 2 925 | 3 218 | 3 345 | 3 435 | 3 510 | — |
| 1 555 | 1 610 | 2 935 | 3 240 | 3 300 | — | — | — |
| — | 1 600 | 2 920 | — | — | — | — | 3 400 |
| 1 590 | 1 615 | 2 930 | 3 230 | 3 290 | 3 320(?) | 3 450(?) | — |
| 1 585 | 1 620 | 2 925 | 3 225 | 3 325 | — | — | — |
| — | 1 580 | 2 920 | — | — | — | — | 3 400 |
| 1 580 | 1 590 | 2 925 | 3 210 | 3 290 | 3 320(?) | 3 393(?) | — |
| 1 590 | 1 605 | 2 925 | 3 235 | 3 300 | — | — | — |

que l'ion acétique dans l'acétate de cuivre est bidenté, chacun des ions acétiques étant lié à deux atomes de cuivre. Les auteurs considèrent que la molécule est dimère et qu'on doit l'écrire $Cu_2(CH_3COO)_4 \cdot 2H_2O$.

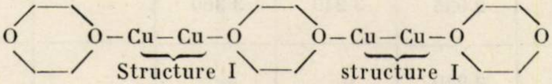
Plus tard, à la suite d'une étude minutieuse sur les sels de cuivre des acides gras, Ryutaro Tsuchida, Shoichiro Yamada et Hiroji Nakamura [9,10,11] aboutissent à la même conclusion. Ces auteurs ont effectué des déterminations quantitatives de dichroïsme sur l'acétate, le propionate, le butyrate, le valérianate, le capronate, le caprylate et le stéarate de cuivre. Ils ont observé en même temps que la molécule du formiate de cuivre tétrahydraté était monomère.

Les recherches sur le spectre infrarouge [10,5] à l'état solide et dans des solutions éthanoliques et chloroformiques de ces substances ont porté à des conclusions identiques.

Tsuchida et ses collaborateurs ont montré que le spectre IR de tous les sels mentionnés, excepté le formiate de cuivre, ont des bandes d'absorption prononcées à 1 600 $cm^{-1}$ environ, à cause de la vibration antisymétrique du groupe $COO^-$. Le formiate de cuivre tétrahydraté présente une bande correspondant à des fréquences plus basses, ce qui a porté les auteurs cités à conclure que les ions de formiate sont liés à l'ion de cuivre de façon habituelle.

En ce qui concerne la dissolution du formiate de cuivre dans du dioxanne, R. L. Martin et A. Whitley [12] montrent, à l'aide de mesures de susceptibilité magnétique, que ce sel aussi forme un dimère, analogue aux autres sels de cuivre des acides gras.

D'autre part, R. L. Martin, A. Whitley et H. Waterman [12,13] mesurant la susceptibilité magnétique, montrent que le formiate de cuivre forme avec le dioxanne un polymère de coordination de la forme :



Par conséquent, dans ces conditions, le formiate de cuivre a la même structure que l'acétate de cuivre hydraté.

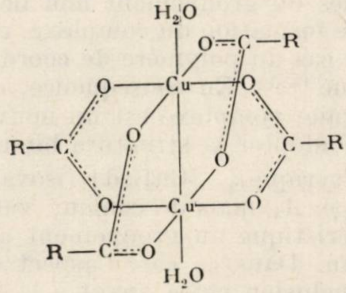
En vertu de ces résultats, les auteurs cités ont donné la configuration de la page suivante pour les sels de cuivre des acides gras. On remarque que chaque atome de cuivre se trouve au centre d'un octaèdre, où quatre pointes sont occupées par 4 atomes d'oxygène ; la cinquième pointe est occupée par une molécule d'eau, et la sixième par un atome de cuivre, de telle sorte que les deux octaèdres s'entrepénètrent. La liaison entre les atomes de cuivre se réalise par les orbitaux 3*d*, formant une liaison dite δ.

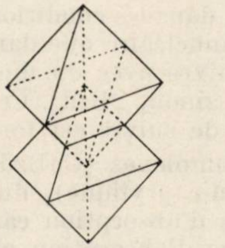
---

[9] R. Tsuchida et S. Yamada, *Nature*, **176**, 1171 (1955).
[10] R. Tsuchida et S. Yamada, *Nature*, **178**, 1192 (1956).
[11] S. Yamada, H. Nakamura et R. Tsuchida, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **31**, 303 (1958).
[12] R. L. Martin et A. Whitley, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 1394.
[13] R. L. Martin et H. Waterman, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 2960.

L.S. Forster et C. J. Ballhausen[14] étudient la structure électronique de l'acétate de cuivre dimère par la méthode des orbitaux moléculaires et en concluent qu'entre les deux atomes de cuivre il doit y avoir une liaison $\sigma$, assez forte, et non une liaison $\delta$.

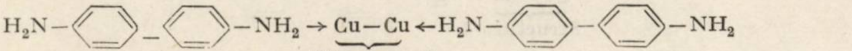
En ce qui concerne la couleur des complexes obtenus par nous, on constate que certains d'entre eux ont une teinte verte, tandis que d'autres sont bruns. Toutes les combinaisons du type *B* sont vertes, de même que la majorité des combinaisons du type *A*. Une partie des combinaisons de type *A* ont une teinte brune. Les substances du type *C* sont également brunes, sauf quelques exceptions.





Structure I

Conformément aux données de la littérature et tenant compte des données spectrales, nous avons donné aux complexes du type *A*, de teinte brune, la formule suivante :



Structure I

Les deux molécules d'eau du sel de cuivre hydraté sont remplacée par un groupement aminé dans chaque molécule de benzidine, formant avec un atome de cuivre une liaison coordinative, l'autre groupement aminé restant libre. Il se forme donc un dimère au rapport de combinaison 1Cu : 1Bzd. Cette structure se manifeste avec assez de netteté dans les spectres IR de trois des six combinaisons du type *A*, à savoir dans celles aux anions formique, acétique et propionique, toutes colorées en brun.

Dans leurs spectres apparaissent deux types de vibrations d'allongement du groupement $NH_2$ : lié et libre (voir tableau 1).

Nous mentionnons que dans le cas du complexe[CuBzd] (acétique)$_2$, la vibration antisymétrique du groupement aminé engagé se superpose à la vibration symétrique du groupe aminé non lié. La bande à 3 338 cm$^{-1}$ est plus intense, probablement en raison justement de cette superposition. C'est pourquoi, au lieu de quatre bandes distinctes, il n'en apparaît que trois.

---

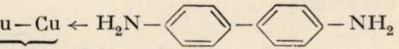
[14] L. S. Forster et C. J. Ballhausen, *Acta Chem. Scand.*, **16**, 1385 (1962).

Le complexe [Cu Bzd] (formique)$_2$ présente distinctement les vibrations symétriques et antisymétriques pour la fonction aminée libre ; en échange, les vibrations de la fonction aminée liée dans le complexe apparaissent dans le cadre d'une bande large, superposée, dans laquelle la vibration symétrique correspond à un maximum, tandis que la vibration antisymétrique apparaît sous la forme d'un coude. Le fait que dans le spectre de ce complexe aussi apparaissent en même temps les vibrations du groupement aminé lié et celles du groupement non lié constitue une preuve que, dans les conditions de formation du complexe, résulte la même structure binucléaire que dans le cas du polymère de coordination du formiate de cuivre avec du dioxanne [12, 13]. En conséquence, on peut le formuler [Cu$_2$ anion$_4$ .2Bzd]. Ce dernier complexe est un nouvel exemple où le formiate de cuivre est forcé d'adopter la structure binucléaire.

Les complexes [CuBzd](butyrique)$_2$, [CuBzd] (isovalérianique)$_2$ et [Cu Bzd] (n-caprylique)$_2$ du type *A*, mais de couleur verte, présentent un domaine d'absorption caractéristique au groupement aminé lié, avec deux bandes d'absorption chacun. Dans ce cas, l'aspect du spectre IR nous permet de formuler une conclusion nette quant à la structure, bien que l'on puisse supposer également un polymère de coordination du type [Cu anion$_2$ Bzd]$_n$ ; mais celui-ci ne représenterait plus la structure binucléaire avec deux atomes de cuivre liés entre eux.

Les combinaisons du type [CuBzd][Cu(anion)$_4$] ont le rapport de combinaison 2Cu : 1Bzd et elles ont exclusivement une teinte verte.

Dans ce cas sont possibles deux structures, dans lesquelles l'élément de base, le groupement :

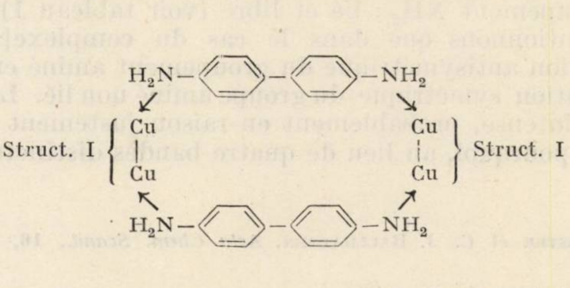


Structure I

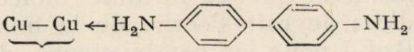
se polymérise.

La forme la plus simple est la forme dimère, cyclique, mais le cycle peut être aussi plus grand.

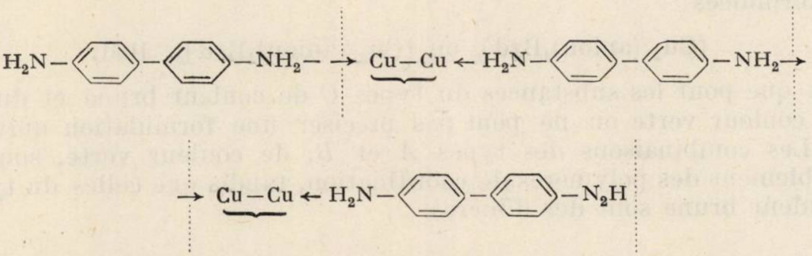
Dans le spectre IR des substances de ce type doivent apparaître les vibrations de la fonction aminée engagée dans la liaison Cu ← $H_2N$ —, et, en effet, les bandes d'absorption se trouvent dans cette région (3 290 $\nu_a$ — 3 220 $\text{cm}^{-1}$ $\nu_s$). La structure proposée concorde aussi bien avec les données analytiques qu'avec les spectres obtenus par nous.



La polymérisation en chaîne ouverte est également possible, mais dans ce cas on aura une molécule de benzidine en plus, c'est-à-dire que si l'élément de base



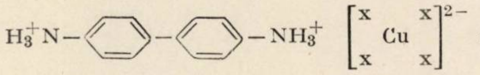
entre $n$ fois dans le polymère, alors le nombre des molécules de benzidine sera $n + 1$. Par conséquent, la structure sera la suivante :



On voit que dans le cas de cette structure, le rapport de combinaison ne serait pas exactement 2Cu : 1Bzd, mais différent. Le rapport sera donc très proche de 2 : 1 seulement si $n$ est assez grand.

Lorsque $n$ est grand, on ne pourra plus distinguer dans le spectre les bandes correspondant aux vibrations $\nu_a$ et $\nu_s$ des groupements aminés terminaux libres. Donc, pratiquement, n'apparaîtront que les bandes de la fonction aminée liée dans le complexe. Dans les spectres obtenus par nous on observe seulement ce dernier type de vibrations. Nous considérons donc que le type de substance [Cu Bzd] [Cu (anion)$_4$] est un polymère de coordination, soit en cycle, soit en chaîne.

Dans le spectre du complexe [$H_2$Bzd] [Cu (acétique)$_4$] on observe entre 3 600 cm$^{-1}$ et 2 900 cm$^{-1}$ une bande large sur laquelle sont greffées, à 3 300 et à 3 230 cm$^{-1}$, les vibrations $\nu_a$ et $\nu_s$ de la fonction aminée liée dans le complexe, et à 3 450 et 3 340 cm$^{-1}$ on distingue les bandes des vibrations $\nu_a$ et $\nu_s$ de la fonction aminée libre. A première vue, en formulant la substance d'après la théorie de Werner, il semble que la structure de ce type de substance soit la suivante :



x=anion inorganique monovalent.

Mais, dans ce cas, il devrait apparaître un seul type de vibrations $\nu_a$ et $\nu_s$, à savoir celles de la fonction aminée liée, parce que dans les deux groupements aminés les électrons qui ne participent pas sont donnés à l'ion d'hydrogène. La liaison entre l'ion [benzidinium]$^{2+}$ et l'ion complexe [$CuX_4$]$^{2-}$ se réaliserait au moyen de forces électrostatiques.

L'existence dans le spectre IR de cette substance qui présente deux types de vibrations $\nu_a$ et $\nu_s$ (lié et libre), ne confirme pas la structure indiquée plus haut. La majorité des substances du type $C$ ont une teinte brune, tout comme une partie des substances du type $A$, qui présentent également deux types distincts de vibrations $\nu_a$ et $\nu_s$ (lié et libre). Aussi la structure des substances du type *C* ne peut-elle pas encore être précisée.

Les résultats obtenus et l'interprétation que nous leur avons donnée nous autorisent à considérer que la formule moléculaire des substances que nous avons étudiées devrait s'écrire de la manière suivante :

$[Cu_2\ (anion)_4\ Bzd_2]$ pour les combinaisons du type *A* colorées en brun.

Les substances du type *B*, de couleur exclusivement verte, pourraient être formulées

$$[Cu_2\ (anion)_4Bzd]_n \text{ ou } [Cu_2\ (anion)_4Bzd]_n\cdot Bzd,$$

tandis que pour les substances du types *C* de couleur brune et du type *A* de couleur verte on ne peut pas préciser une formulation univoque.

Les combinaisons des types *A* et *B*, de couleur verte, sont très probablement des polymères de coordination, tandis que celles du type *A* de couleur brune sont des dimères.

Revue Roumaine de Chimie, 9, 703—707 (1964)

# RECHERCHES OSCILLOGRAPHIQUES AVEC L'ÉLECTRODE À JET D'AMALGAME DE CUIVRE ET ZINC DANS DES MILIEUX COMPLEXANTS. II

RADU RALEA, GEORGE BURLACU et DIANA GIURGIU

Académie de la R.P.R. Institut de chimie «Petru Poni», Jassy
Al. Gr. Ghica Vodă 41 A

*Reçu le 21 mai 1964*

On a étudié par la méthode oscillographique avec l'électrode à jet l'oxydation des amalgames de cuivre et zinc en milieux complexants. On a utilisé des solutions de $H_2SO_4$, $NaNO_3$ et KOH comme milieu acide, neutre ou alcalin, et ensuite de l'éthylènediamine, chelaton III chlorhydrate de hydroxylamine, sulfate de hydrazine, hydroxyde et chlorure de tétraméthylammonium, $NH_4SCN$ et $NH_4Cl + NH_4OH$ comme milieux complexants.

L'étude des courbes oscillographiques données par l'électrode à amalgame en milieux complexants peut donner des indications sur la vitesse de formation ou de dissociation des composés obtenus, sur leurs degrés intermédiaires de formation et sur leur réversibilité. Les cations qui résultent par suite de l'oxydation de l'amalgame dans le court délai de temps de 0,01 s. de leur existence sur la surface de l'électrode peuvent donner des composés avec une vitesse de formation plus grande que celle de leurs dissociations et ne plus manifester leurs réductions sur la branche cathodique de la courbe. De même, l'échange par degrés des électrons avec l'électrode à partir des composés intermédiaires peut se manifester soit sur la branche cathodique, soit sur celle anodique de la courbe.

Comme suite à nos recherches commencées dans ce sens, [1] nous avons étudié maintenant les amalgames dilués de cuivre et de zinc comme électrode dans de nombreuses solutions de base.

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

On a employé un oscilloscope ORION-EMG Type 1538 avec le schéma Heyrovsky pour les fonctions $dE/dt - f(E)$. L'électrode à jet utilisée a été le modèle A de Heyrovsky. Les amalgames de cuivre et de zinc ont été obtenus par électrolyse en tenant compte des quantités calculées des solutions et avec une quantité déterminée de mercure comme cathode, pour obtenir un amalgame de 0,003 %. Le courant utilisé a été de 30 mA et le temps de l'électrolyse de 8–10 heures. Après l'électrolyse, l'amalgame n'a pas été séparé d'avec la solution pour ne pas s'oxyder.

---

[1] R. RALEA, GH. BURLACU et D. GIURGIU, *Studii şi Cercetări Şti. Chim. Fil. Iaşi*, **14**, 33 (1963).

## INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS

### 1. L'amalgame de cuivre 0,003 %.

Les courbes oscillographiques des processus d'électrode à jet d'amalgame de cuivre en solutions diverses sont montrées par les figures 1 et 2.

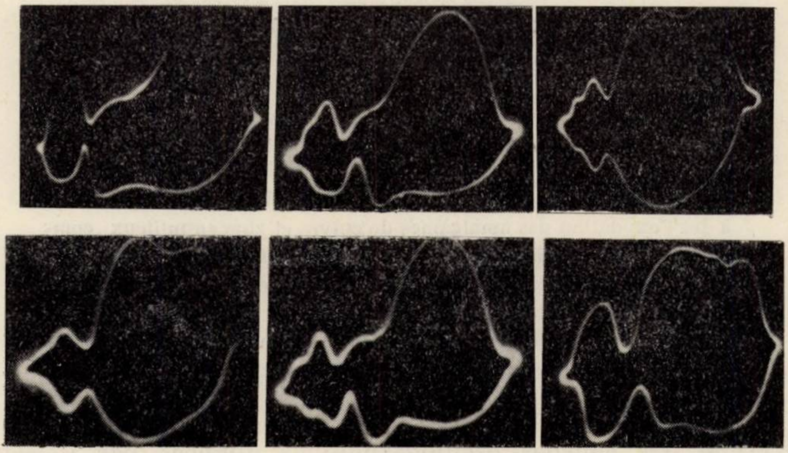


Fig. 1.—Amalgame de cuivre 0,003 %

Électrolyte : courbe *1* – $H_2SO_4$. 1 N ; C.*2* – KOH, 1 N ; c. *3* – $NH_4Cl$, 1 N + $NH_4OH$, 1 N ; c. *4* – $NH_4SCN$, 1 N ; c. *5* – $NH_4SCN$, 1 N + KOH, 1 N ; c. *6* – sel Seignette, 2 N.

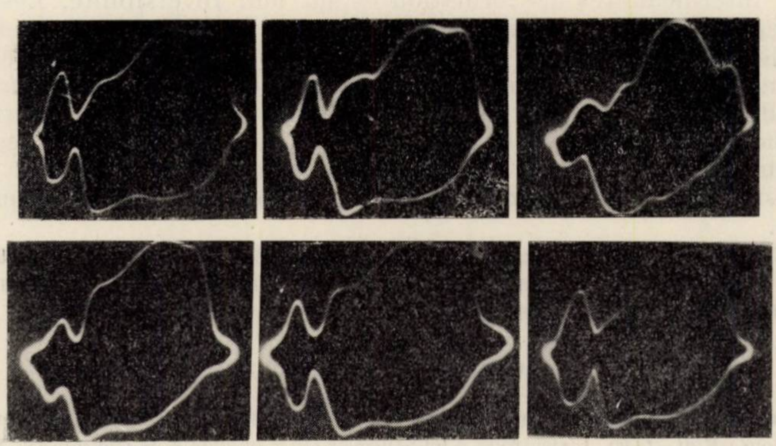


Fig. 2. — Amalgame de cuivre 0,003 %

Électrolyte : courbe *1* – $NaNO_3$, 1 N ; c. *2* – $NaNO_3$, 1 N + chelaton III ; c.*3* – $NaNO_3$, 1 N + éthylènediamine ; c. *4* – $NaNO_3$, 1 N + Chlorhydrate d'hydroxylamine ; c. *5* – $NaNO_3$, 1 N + sulfate d'hydrazine ; c. *6* – $H_2SO_4$, 1 N + chelaton III.

Pour la solution 1 N de $H_2SO_4$ on voit sur la figure 1, courbe *1*, un processus réversible de l'oxydation et de la réduction de cuivre. Mais la déformation de la branche cathodique de la courbe après l'entaille de la réduction montre un processus plus compliqué dans l'acceptation des deux electrons par l'ion $Cu^{2+}$. Une plus grande concentration de $H_2SO_4$ ne change pas la forme de la courbe.

Dans la solution 1 N de KOH — fig. 1, c. *2* — , l'oxydation n'est pas symétrique avec la réduction qui se passe en deux étapes.

En solution 1 N de $NH_4Cl + NH_4OH$ — fig. 1, c.*3* — , la réduction aussi bien que l'oxydation ont lieu par degrés, en deux étapes et de manière réversible. Le mécanisme du processus d'électrode est probablement celui-ci : $Cu - \bar{e} = Cu^+$ ; $Cu^+ - \bar{e} = Cu^{2+}$. L'entaille qui se manifeste a un potentiel négatif et seulement sur la branche cathodique montre probablement une décomposition hydrolytique.

Dans le milieu de $NH_4SCN$ solution 1 N — fig. 1, c. *4* — , le processus est réversible, mais la réduction montre une tendance de se produire par degrés.

Si l'on prépare la solution alcaline par addition de KOH, dans la solution 1 N de NaOH + 1N de $NH_4SCN$ — fig. 1, c. *5* — , l'oxydation et également la réduction ont lieu par degrés et de manière irréversible. On suppose que l'encoche est due à une décomposition hydrolytique et on la retrouve à un potentiel positif aussi bien sur la branche cathodique que sur celle anodique.

Dans la solution 2 M de sel Seignette — fig. 1, c. *6* — , la réduction ainsi que l'oxydation n'ont pas lieu par degrés, mais dans des processus uniques et irréversibles. On retrouve l'encoche de la décomposition supposée hydrolytique seulement sur la branche cathodique.

Si l'on ajoute $NaNO_3$ 1 N à un électrolyte qui forme des complexes, chelaton III, — fig. 2, c. *2*—, la réduction est montrée par deux entailles au potentiel plus négatif que celle unique de l'oxydation.

Quand c'est l'éthylènediamine qui est ajouté à la solution 1N de $NaNO_3$ — fig. 2, c. *3* — , la courbe oscillographique montre trois entailles sur la branche cathodique et deux sur celle anodique. La plus négative doit être due à l'hydrolyse, tandis que les deux autres entailles qui ont des correspondants sur la branche anodique montrent l'existence des deux formes complexes du cuivre avec l'éthylènediamine.

Dans le cas de l'addition du chlorhydrate de hydroxylamine à la solution 1 N de $NaNO_3$ — fig. 2, c. *4* — l'oxydation et la réduction ont lieu dans un processus irréversible. On doit remarquer que l'entaille cathodique est plus profonde que celle anodique comme suite du fait que la vitesse de la dissociation est plus grande que celle de la formation du composé.

Si c'est le sulfate d'hydrazine qui est ajouté — fig. 2, c. *5* — le processus est réversible, mais c'est, au contraire, la vitesse de la dissociation qui est la plus petite.

L'addition de chelaton III à la solution 1 N de $H_2SO_4$ — fig. 2, c. *6* —, ne produit aucune modification de la courbe oscillographique obtenue dans la solution 1 N de $H_2SO_4$ — fig. 1, c. *1*.

En utilisant comme électrolyte l'hydroxyde de tétraméthylammonium – fig. 4, c. *1* –, le processus a lieu à un potentiel négatif, de manière irréversible et avec la décomposition hydrolytique plus marquée que dans le cas du chlorure de tétraméthylammonium – fig. 4, c. *2*.

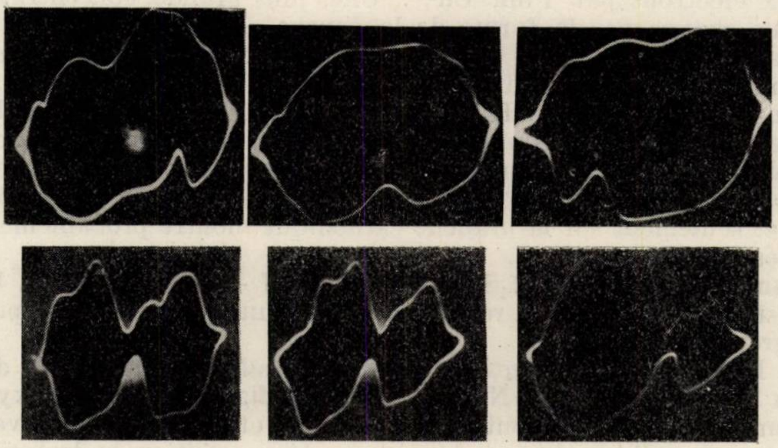


Fig. 3. – Amalgame de zinc 0,003 %
Électrolyte : courbe *1* – $H_2SO_4$, 2 N ; c.*2* – KOH, 2 N ; c.*3* – KCN, 0,5 N ; c.*4* – $NH_4Cl$ + $NH_4OH$, 1 N ; c.*5* – $NaNO_3$, 1 N + chelaton III ; c.*6* – $NaNO_3$, 1 N + éthylènediamine.

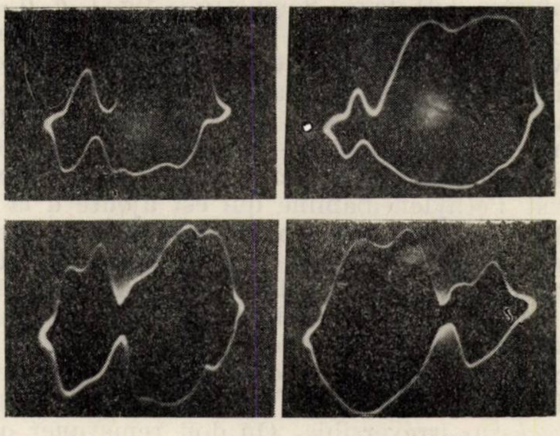


Fig. 4. – Amalgame de cuivre 0,003 %
Électrolyte : courbe *1* – hydroxyde de tétraméthylammonium 10% ; c.*2* – chlorure de tétraméthylammonium 2%.
Amalgame de zinc 0,003%
Électrolyte : courbe *3* – chlorure de tétraméthylammonium 5% ; c.*4* – $NaNO_3$, 1 N + sulfate d'hydrazine.

2. L'amalgame de zinc 0,003 ‰.

L'électrode à jet d'amalgame de zinc a été étudiée dans les milieux suivants.

En solution 2 N de $H_2SO_4$ – fig. 3, c. *1* – une entaille de l'oxydation est bien marquée, tandis que, pour la réduction, deux encoches moins profondes montrent que la réduction est plus difficile et se produit en deux degrés.

Dans la solution 2 N de KOH — fig. 3, c. *2* — , la courbe oscillographique montre seulement l'oxydation.

L'absence d'une entaille due à la réduction prouve que dans le court délai de temps de 0,01 s., il n'y a pas d'ion libre de $Zn^{2+}$, donc on a une grande vitesse de cristallisation et une très petite vitesse de dissociation du composé formé.

La même conclusion résulte dans le cas de la solution 0,5 N de KCN — fig. 3, c. *3*.

Dans la solution de $NH_4Cl + NH_4OH$ — fig. 3, c. *4* — , une seule entaille montre l'oxydation, tandis que la branche cathodique montre que la réduction a lieu par degrés.

L'addition d'un formateur de complexes comme chelaton III à l'électrolyte 1 N de $NaNO_3$ change seulement la forme de la branche cathodique — fig. 3, c. *5* — sur laquelle l'entaille se trouve à un potentiel négatif en changeant le sens de l'irréversibilité.

Dans le milieu d'éthylènediamine ajouté à la solution 1 N de $NaNO_3$ — fig. 3, c. *6* —, on constate le processus à un potentiel négatif à partir des deux formes chimiques sur la branche cathodique et une seule sur celle anodique.

Si l'on ajoute le sulfate d'hydrazine — fig. 4, c. *4* — , la courbe oscillographique est pareille à celle donnée par l'éthylènediamine.

Dans le cas du chlorure de tétraméthylammonium comme électrolyte — fig. 4, c. *3*—, le processus est réversible, mais à un potentiel plus négatif que dans les autres milieux et, à un potentiel encore plus négatif, la courbe montre deux entailles symétriques qu'on ne peut pas expliquer et qui n'apparaissent pas dans les autres cas précédents.

profondes montrent que la réduction est plus difficile et se produit en deux degrés.

Dans la solution 1 N de KOH — fig. 3, c. 2 —, la courbe oscillographique montre seulement l'oxydation.

L'absence d'une entaille due à la réduction prouve que dans le cours des [illegible] de temps de 0,01 s il n'y a pas d'ion libre de $Zn^{2+}$, donc qu'il a une grande vitesse de cristallisation et une très petite vitesse de dissociation du composé formé.

La même conclusion résulte dans le cas de la solution 0,1 N de KCN — fig. 3, c. 3.

Dans la solution de $NH_4Cl + NH_4OH$ — fig. 3, c. 4 —, une seule entaille montre l'oxydation, tandis que la branche cathodique montre que la réduction a lieu par degrés.

L'addition d'un formateur de complexes comme chelaton III à l'électrolyte 1 N de $NaNO_3$ change seulement la forme de la branche cathodique — fig. 3, c. 5 — sur laquelle l'entaille se trouve à un potentiel négatif en changeant le sens de l'irréversibilité.

Dans le milieu d'éthylènediamine ajoutée à la solution 1 N de $NaNO_3$ — fig. 3, c. 6 —, on constate le processus à un potentiel négatif à partir des deux formes cathodiques sur la branche cathodique et une seule sur celle anodique.

Si l'on ajoute le sulfate d'hydrazine — fig. 4, c. 1 —, la courbe oscillographique est pareille à celle donnée par l'éthylènediamine.

Dans le cas du chlorure de tétraméthylammonium comme électrolyte — fig. 4, c. 2 —, le processus est réversible, mais à un potentiel plus négatif que dans les autres milieux et, à un potentiel encore plus négatif, la courbe montre deux entailles symétriques qu'on ne peut pas expliquer et qui n'apparaissent pas dans les autres cas précédents.

Revue Roumaine de Chimie, **9**, 709–714 (1964)

# LA SÉPARATION ÉLECTROCHROMATOGRAPHIQUE DE QUELQUES ISOMÈRES *cis-trans* ET PRODUITS D'HYDROLYSE DES COMPLEXES COBALTIDIACIDOTÉTRAMMINES

RADU RALEA, DIANA GIURGIU et SIMON FIŞEL

Académie de la République Populaire Roumaine,
Institut de Chimie « Petru Poni », Jassy, Al. Gr. Ghica 41 A

*Reçu le 12 mai 1964*

On montre les possibilités données par la méthode électrochromatographique sur papier pour la séparation des isomères *cis-trans* de quelques combinaisons coordinatives du $Co^{III}$. On étudie la séparation des isomères *cis-trans* pour les composés suivants : l'azotate de *cis* et *trans* dinitrotétrammino $Co^{III}$, les chlorures des *cis* et *trans* dichloro bis ethylène-diammine $Co^{III}$ et *cis* et *trans* disulfito tétrammino cobaltiate. On étudie de même la séparation des produits d'hydrolyse des ions complexes *trans* dichlorotétrammino $Co^{III}$, aquopentammino $Co^{III}$, chloropentammino $Co^{III}$ et carbonatotétrammino $Co^{III}$.

## INTRODUCTION

Les combinaisons coordinatives du $Co^{III}$ ont été peu étudiées jusqu'à présent par la voie électrochromatographique sur papier.

On n'a pas encore essayé, par cette méthode, la séparation des isomères *cis-trans* d'avec des complexes cobaltiques ni de leurs produits de transformation dans la solution.

M. Maki [1] a utilisé le déplacement sur papier de la hexamine cobaltique, dans un champ électrique, afin de l'appliquer dans l'analyse. H. Rauscher et G. Harbottle [2] ont employé dans le même but les combinaisons complexes du $Co^{III}$ avec le cyan. C. Bighi et G. Trabanelli [3] ont montré la séparation continue par électrochromatographie sur papier de quelques ammines complexes du $Co^{III}$.

---

[1] M. Maki, *Japan Analyst*, **4**, 377, 413 (1955).

[2] H. Rauscher et G. Harbottle, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **4**, 155 (1957).

[3] C. Bighi et G. Trabanelli, *Ann. Chim.* (*Ital.*), **47**, 743 (1957).

Nous avons essayé par cette méthode la séparation des isomères *cis-trans*, en supposant que la dyssymétrie électrique de la molécule de l'isomère *cis* va influencer sur la vitesse de migration. De même, le processus de l'hydrolyse des cobaltiacidoammines, donnant des changements dans la charge des ions complexes, peut faciliter également la mise en évidence du phénomène et la séparation dans le champ électrique des composés résultants.

Une influence peut exercer aussi l'adsorption sur le papier.

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

On a étudié :

La séparation des isomères *cis-trans* des complexes suivants :

1.2. $[Co(NO_2)_2(NH_3)_4]NO_3$ et 1.6. $[Co(NO_2)_2(NH_3)_4]NO_3$

1.2. $[CoCl_2(NH_3)_4]Cl$ et 1.6. $[CoCl_2(NH_3)_4]Cl$

1.2. $NH_4\ [Co(SO_3)_2(NH_3)_4]$ et 1.6. $NH_4\ [Co(SO_3)_2(NH_3)_4]$.

La transformation en solution, sous l'influence du pH, des combinaisons :

1.2. $NH_4\ [Co(SO_3)_2\ (NH_3)_4]$ et 1.6. $NH_4\ [Co\ (SO_3)_2\ (NH_3)_4]$

1.6. $[CoCl_2\ (NH_3)_4]\ Cl$, $[CoCO_3(NH_3)_4]\ NO_3$

$[CoCl(NH_3)_5]Cl_2$, $[Co\ H_2O(NH_3)_5]Cl_3$

La préparation des complexes étudiés a été faite suivant les méthodes classiques de la littérature.

Les expériences électrochromatographiques ont été faites dans une chambre horizontale à électrophorèse sur papier, couverte et saturée de la vapeur du dissolvant.

On a utilisé le papier Schleicher et Schull — 2043 b avec les dimensions 150/430 mm.

Le courant appliqué et l'électrolyte employé sont indiqués dans les explications des figures.

Les valeurs du pH ont été vérifiées avec l'ionomètre Radiometer type pH-Meter 4 à électrode de verre.

Les spots (0,02 ml de la solution 0,01 *M* du complexe à étudier dissous dans l'électrolyte) se sont déposés après avoir établi l'équilibre, pendant trente minutes, dans le papier imprégné avec l'électrolyte.

Le temps de l'électrophorèse, qui est aussi indiqué dans les explications des figures, a varié à partir de deux jusqu'à quatre heures, en fonction de l'électrolyte.

Le développement du papier et la mise en évidence du cobalt ont été faits par l'arrosement du papier avec une solution de sulfure d'ammonium, les spots apparaissent ensuite colorés en brun.

## L'INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS

On a essayé d'abord la séparation électrochromatographique des isomères géométriques dans le cas des cations complexes plus stables, comme le dinitrotétrammine cobaltique, et puis pour cations dichloro-bis-éthylènediamminecobaltiques et les anions disulfito-tétramminecobaltiques qui donnent des équilibres d'hydrolyse.

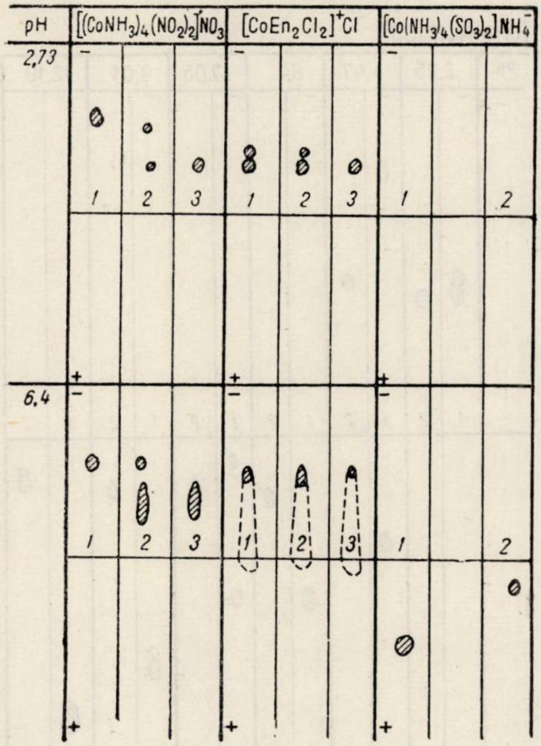


Fig. 1. — La séparation électrochromatographique des isomères *cis* et *trans*

*a*) complexe $[(CoNH_3)_4(NO_2)_2]^+NO_3$
*1 – cis* ; *2 – cis + trans* ; *3 – trans* ;
*b*) complexe $[CoEn_2Cl_2]^+Cl$
*1 – cis* ; *2 – cis + trans* ; *3 – trans* ;
*c*) complexe $[Co\ (NH_3)_4\ (SO_3)_2]\ NH_4^-$
*1 – cis* ; *2 trans.*
Au pH = 2,73 l'électrolyte : 25 ml $HClO_4$ 0,1 *N* + 225 ml Na $ClO_4$ 0,01 *N* courant 2 mA ; tension 280 V ; temps – 2 heures.
Au pH = 6,4 l'électrolyte – tampon Britton-Robinson courant 4 mA ; tension 280 V ; temps – 3 heures.

D'après les résultats présentés sur la figure 1, les deux formes isomères du cation dinitrotétramminecobaltique sont bien séparées au pH = =2,73 dans l'acide perchlorique, et de même au pH = 6,4 dans la solution tampon Britton-Robinson.

Les deux spots se sont déplacés vers le pôle négatif, mais celui de la forme *cis* est plus avancé, comme on l'avait supposé à cause de la dyssymétrie polaire de sa molécule.

Dans le cas du cation dichloro-bis-éthylènediamminecobaltique, l'isomère *cis* donne, au pH=2,73, deux spots. Ce fait montre une transformation en solution de la forme *cis* qui passe en une autre forme qui reste en *arrière*, au même niveau de la forme *trans*.

On peut supposer qu'une transformation de l'isomère *cis* en *trans* s'opère sous l'influence du champ électrique parce qu'une réaction de l'hydrolyse en milieu acide donnerait un ion avec une plus grande charge électrique qui doit migrer plus vite. Au pH = 6,4 le seul spot de l'isomère *cis* est au même niveau que celui de l'isomère *trans*. On peut tirer la conclusion qu'à cette valeur du pH la transformation *cis-trans* est complète et peut-être plus compliquée surtout avec l'hydrolyse, mais le composé résultant est le même pour les deux isomères. L'anion disulfitotétramminecobaltique montre aussi une différence entre les vitesses de migration des deux isomères.

On peut donc faire la séparation des isomères *cis* et *trans* dans ces conditions, au pH = 6 pour l'anion disulfitotétramminecobaltique et au pH = 2,73 pour le cation dinitrotétramminecobaltique.

La figure 2 présente les deux isomères de l'ion disulfitotétramminecobaltique, qui, au pH=2,25, ont migré au pôle négatif comme des cations.

On peut expliquer cela par l'addition du proton et la formation du cation dihydrosulfitotétramminecobaltique d'après l'équation : $[Co(SO_3)_2(NH_3)_4]^- + 2H^+ = [Co(SO_3H)_2(NH_3)_4]^+$. A ce pH = 2,25 le spot de l'isomère *cis* est plus avancé que celui de l'isomère *trans*, mais montre une tendance de transformation.

Au pH = 4,47, l'isomère *cis* de ce complexe donne deux spots, l'un migrant au pôle positif et l'autre au pôle négatif, tandis que pour l'isomère *trans*, il n'y en a qu'un seul au pôle négatif. Donc pour l'isomère *cis* il y a deux formes en équilibre

$$[Co(SO_3H)_2(NH_3)_4]^+ \rightleftharpoons$$
$$\rightleftharpoons [(Co(SO_3)_2(NH_3)_4]^- + H^+$$

et pour l'isomère *trans* seulement le cation $[Co(SO_3H)_2(NH_3)_4]^+$, à cause de la différence entre les vitesses de cette réaction pour les deux isomères.

Au pH=6,4, les deux spots sont dans le domaine positif ; on a dans les deux cas l'anion disulfitotétramminecobaltique, mais le spot de la forme *cis* est plus avancé en réalisant ainsi la séparation des deux isomères.

Au pH = 7,05, l'isomère *cis* donne deux spots ; donc on peut supposer une transformation sous l'influence du champ électrique.

Pour les valeurs plus alcalines du pH, on remarque que la séparation des deux spots est d'autant plus marquée que la valeur du pH est plus grande.

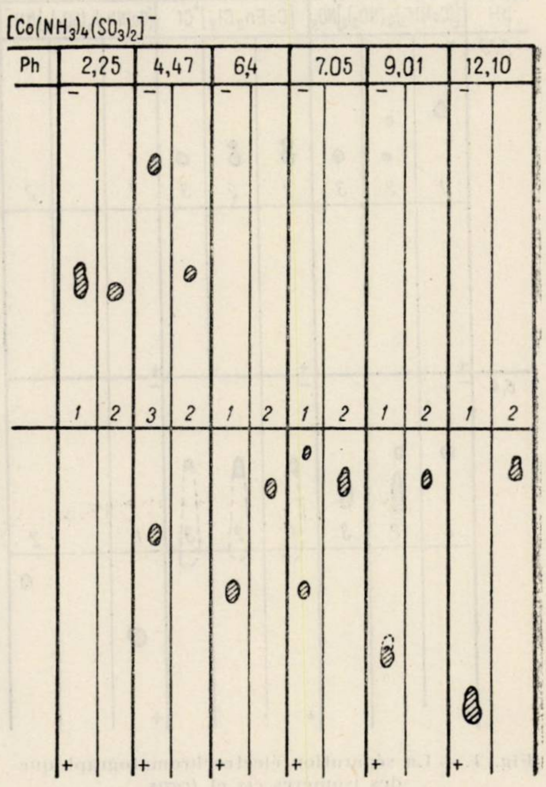


Fig. 2. — Le comportement électrochromatographique avec la variation du pH du complexe $[Co(NH_3)_4(SO_3)_2]^-$

1 — l'isomère *cis* ; 2 — *trans*.

Electrolyte — tampon Britton-Robinson ; courant 6 mA ; tension 290 V ; temps — 3 heures.

Le spot qui reste sur la ligne de zéro au pH = 12 dans le cas de l'isomère *cis* peut être dû à la précipitation de l'hydroxyde cobaltique, à cause de la décomposition du complexe *cis*, moins stable dans un milieu si alcalin.

Donc, pour la séparation électrochromatographique des isomères *cis-trans* du complexe disulfitotétramminecobaltique, les meilleures conditions du pH sont autour de la neutralité.

La figure 3 présente les résultats de la séparation électrochromatographique des produits de transformation en solution des ions complexes : aquopentammine, chloropentammine et carbonatotétramminecobaltique qui ont des charges différentes.

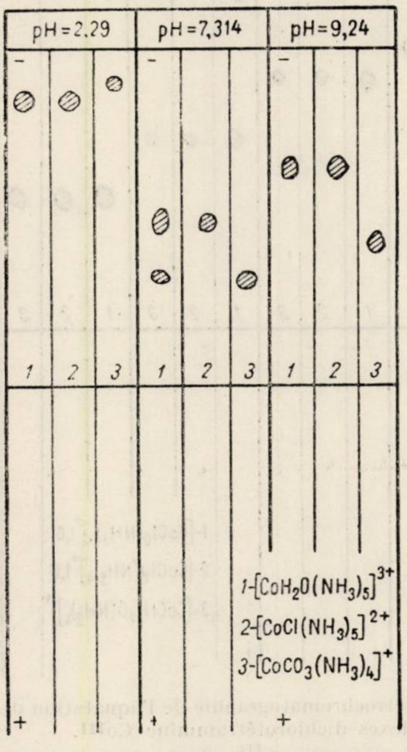


Fig. 3. — L'électrochromatographie des ions complexes

*1* – $[CoH_2O(NH_3)_5]^{3+}$
*2* – $[Co\,Cl\,(NH_3)_5]^{2+}$
*3* – $[Co\,CO_3\,(NH_3)_4]^+$

pH = 2,29 ; l'électrolyte – $HClO_4$ 0,01 *N*.
courant 4 mA ; tension 290 V ;
pH = 7,31 et pH = 9,24 l'électrolyte – tampon Britton-Robinson ;
courant 6 mA ; tension 290 V ; temps – 3 heures ;
pH = 9,24: l'électrolyte – tampon Britton-Robinson ;
courant 8 m A ; tension 290 V ; temps – 3 heures.

Au pH = 2,29, les spots des trois composés sont au même niveau, donc les trois ions ont la même charge électrique par suite des transformations suivantes possibles :

$$[Co\ H_2O\ (NH_3)_5]^{3+} \text{ pas de changement}$$

$$[CoCl\ (NH_3)_5]^{2+} \rightarrow [Co\ (H_2O)\ (NH_3)_5]^{3+}$$

$$[Co\ CO_3\ (NH_3)_4]^+ \rightarrow [Co\ (H_2O)_2\ (NH_3)_4]^{3+}$$

Au pH = 7,32, l'ion aquopentammine montre deux spots à cause de l'équilibre de la dissociation acide

$$[Co\ H_2O\ (NH_3)_5]^{3+} \rightleftharpoons [CoOH(NH_3)_5]^{2+} + H^+$$

Le spot de l'ion chloropentammine est au niveau le plus avancé parce que l'hydrolyse a majoré sa charge

$$[Co\ Cl\ (NH_3)_5]^{2+} \rightarrow [CoH_2O(NH_3)_5]^{3+}$$

Le spot de l'ion carbonatotétramminecobaltique est le plus bas placé, soit parce qu'il n'a pas changé de charge en substituant une seule molécule d'eau, soit qu'il n'a pas changé du tout.

Dans le milieu alcalin, au pH = = 9,24, les premiers deux composés ont leurs spots au même niveau, tous les deux étant transformés en hydroxopentamminecobaltique, tandis que le troisième reste en bas parce qu'il n'a pas changé sa charge ionique.

On a essayé également le complexe *trans*-dichlorotétramminecobaltique. Les résultats sont présentés par la figure 4. Ce complexe mis en solution change de couleur en violet à cause de l'hydratation qui peut avoir lieu d'après l'équation :

$$[Co\ Cl_2\ (NH_3)_4]^+ \rightarrow [Co\ Cl\ H_2O\ (NH_3)_4]^{2+} \rightarrow [Co\ (H_2O)_2\ (NH_3)_4]^{3+}$$

Pour voir si dans cette transformation sont remplacés un ou deux atomes de chlore, on a expérimenté, en parallèle et à diverses valeurs du pH, les complexes suivants :

1. *trans*-dichlorotétramminecobaltique, solution verte, peu après la dissolution ;
2. la solution violette de ce complexe transformé et
3. *trans* - chloroaquotétramminecobaltique.

Au pH = 1,8, puisque les trois spots sont au même niveau, on peut supposer que l'ion complexe transformé est chloroaquotétramminecobaltique.

On peut expliquer la substitution d'un seul atome de chlore par l'influence réciproque en *trans* des deux atomes de chlore.

Aux pH = 2,7 et pH = = 6,4, tous les trois composés ont le même comportement qu'au pH = 1,8, donc on en peut tirer les mêmes conclusions.

Au pH = 12, les trois spots sont aussi au même niveau, on a donc le même produit qui, cette fois, doit être le chlorohydroxotétramminecobaltique.

Les taches laissées sur la ligne de zéro sont probablement du hydroxydecobaltique.

La méthode électrochromatographique donne aussi la possibilité de mettre en évidence et de séparer les produits de transformation en solution surtout pour les ions qui changent leur charge électrique.

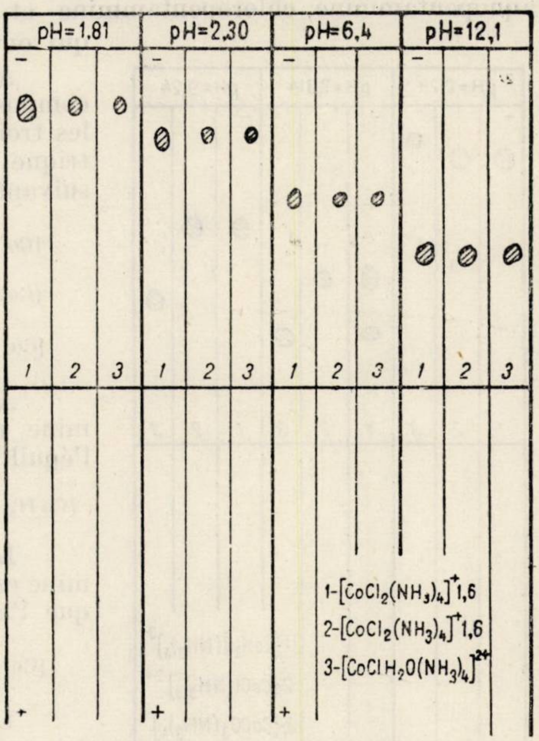

pH=1.81
pH=2.30
pH=6.4
pH=12,1
–
–
–
–
1
2
3
1
2
3
1
2
3
1
2
3
+
+
+
1-$[CoCl_2(NH_3)_4]^+$ 1,6
2-$[CoCl_2(NH_3)_4]^+$ 1,6
3-$[CoClH_2O(NH_3)_4]^{2+}$

Fig. 4. — Électrochromatographie de l'aquatation des complexes dichlorotétrammine Co$^{III}$.

*1* – *trans*-dichlorotétrammine Co$^{III}$, solution de couleur verte ;

*2* – *trans*-dichlorotétrammine Co$^{III}$, solution en cours de transformation – couleur violette ;

*3* – *trans*-chloroaquatétrammine Co$^{III}$, solution de couleur violette.

pH = 1,81 : l'électrolyte – tampon Britton-Robinson ; courant 4 mA ; tension 290 V ; temps – 1/2 heure.

pH = 2,31 : l'électrolyte – $HClO_4$ 0,01 N ; courant 3 mA ; tension 280 V ; temps – 2 heures.

pH = 6,4 : l'électrolyte – tampon Britton - Robinson ; courant – 2 mA ; tension 290 V ; temps – 3 heures.

pH = 12,1 : l'électrolyte – tampon Na OH 0,01 *N* ; courant 4 mA ; tension 290 V ; temps – 2 heures.

Revue Roumaine de Chimie, **9**, 715—725 (1964)

# THERMOCHROMATOGRAPHIE SUR PAPIER

## V.* QUELQUES CONSIDÉRATIONS SUR LA RELATION ENTRE LES VALEURS $R_F$ ET LE GRADIENT DE TEMPÉRATURE

SIMION GOCAN et CANDIN LITEANU

de l'Institut Pédagogique et de l'Université de Cluj

*Reçu le 27 juin 1964*

La représentation graphique des données expérimentales obtenues dans une série de travaux antérieurs suggère l'idée qu'entre les valeurs $R_F$ et le gradient de température il y a une relation de la forme suivante :

$$R_F = y = \frac{1}{a - bx}.$$

Ensuite on démontre les égalités :

$$\alpha k = (a - 1) - b.\ \mathrm{Grad.}\ t = \alpha_0 k_0 - \frac{\alpha_0 k_0}{\mathrm{Grad}_l\ t}\ \mathrm{Grad.}\ t$$

et finalement :

$$R_F = \frac{1}{1 + \alpha_0 k_0 - \dfrac{\alpha_0 k_0}{\mathrm{Grad}_l\ t}\ \mathrm{Grad.}\ t},$$

où $\mathrm{Grad}_l t$ (gradient limite de température) est le gradient pour lequel $\alpha k = 0$ et $R_F = 1$, tandis que $\alpha_0 k_0$ est la valeur du produit $\alpha k$ pour $\mathrm{Grad.}\ t = 0$ ($\alpha$ est le coefficient de répartition, et $k$ représente le rapport entre le volume de la phase stationnaire vers le volume de la phase mobile). Les valeurs $R_F$ calculées au moyen de cette formule concordent d'une façon satisfaisante avec les valeurs expérimentales.

Le fait est connu que dans la chromatographie de répartition sur papier, R. Consden, A. H. Gordon et A. I. Martin[1] ont déjà défini la grandeur de $R_F$ par la relation :

$$R_F \frac{1}{1 + \alpha k} \qquad (1)$$

---

[*] Note IV, C. Liteanu et S. Gocan, *Rev. Roumaine Chim.*, **9**, 651 (1964).

[1] R. Consden, A. H. Gordon et A. I. Martin, *Biochem. J.*, **38**, 244 (1944).

où $\alpha$ est le coefficient de répartition et $k$ représente le rapport entre le volume de la phase stationnaire et le volume de la phase mobile.

G. D. Eliseeva [2] a étudié le caractère valable de la relation (1) pour les substances inorganiques et les résultats obtenus ont été plus que satisfaisants.

On a étudié, dans une série de travaux antérieurs, [3, 4] la variation de $R_F$ en fonction du gradient de température. La représentation graphique des données expérimentales nous a suggéré l'idée qu'entre les valeurs $R_F$ et le gradient de température il y a une relation de la forme suivante :

$$y = \frac{1}{a - bx}; \tag{2}$$

dans notre cas on pourrait établir :

$$R_F = \frac{1}{a - b.\,\text{Grad.}\,t}. \tag{3}$$

En faisant le changement de variable

$$z = \frac{1}{R_F} \tag{4}$$

on obtient

$$z = a - b.\,\text{Grad.}\,t. \tag{5}$$

D'autre part, il résulte des relations (1) et (4) que

$$z = 1 + \alpha k, \tag{6}$$

de façon que des relations (5) et (6) on obtient finalement

$$\alpha k = (a - 1) - b.\,\text{Grad.}\,t. \tag{7}$$

Au moyen de la relation (1) on a calculé le produit $\alpha k$ pour les différents gradients de température. Les résultats obtenus sont rendus dans le tableau 1,[3] dans le tableau 2,[3] dans le tableau 3[4] et dans le tableau 4.[4]

Si l'on représente graphiquement le produit $\alpha k$ en fonction du gradient de température on obtient des droites : voir les figures 1, 2, 3 et 4.

Ces résultats confirment avec certitude le fait qu'entre $R_F$ et le gradient de température il y a une relation algébrique de forme générale (3).

Pour déterminer les coefficients $a$ et $b$ on a choisi la méthode géométrique, qui dans ce cas est la plus simple.

Les équations des droites des figures 1—4 sont de forme générale, donnée par la relation (7). Le coefficient $(a-1)$ est l'ordonnée à l'origine et représente le produit $\alpha k$ pour le gradient de température égal à zéro, et il a été marqué par $\alpha_0 k_0$.

---

[2] G. D. Eliseeva, *Trudy Komisii po analiticheskoi khimii, Izd. AN SSSR*, vol. VI, Moscou, 1955, p. 439.

[3] C. Liteanu et S. Gocan, *Rev. Chim. Acad. R.P.R.*, **7**, 1041 (1962).

[4] C. Liteanu et S. Gocan, *Rev. Roumaine Chim.*, **9**, 651 (1964).

*Tableau 1*

**Les valeurs de $R_F$ et du produit $\alpha k$ en fonction du gradient de température, pour $PbCl_2$ et $CoCl_2$. Papier Whatman 1, développement ascendant.**

| N° | Eluant | Grad. *t* (°C/cm) | $PbCl_2$ | | $CoCl_2$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | $R_{F_{exp.}}$ | $\alpha k$ | $R_{F_{exp.}}$ | $\alpha k$ |
| 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 1 | *n*-butanol + 20% HCl 2*N* | 0,00 | 0,10 | 9,00 | 0,04 | 24,00 |
| 2 | | 0,60 | 0,11 | 8,10 | 0,04 | 24,00 |
| 3 | | 1,10 | 0,13 | 6,70 | 0,05 | 19,00 |
| 4 | | 1,60 | 0,17 | 4,88 | 0,06 | 15,70 |
| 5 | | 2,10 | 0,26 | 2,85 | 0,10 | 9,00 |
| 6 | | 2,70 | 0,33 | 2,03 | 0,13 | 6,70 |
| 7 | *n*-butanol + 20% HCl 3*N* | 0,00 | 0,12 | 7,35 | 0,05 | 19,00 |
| 8 | | 0,60 | 0,14 | 6,14 | 0,05 | 19,00 |
| 9 | | 1,10 | 0,17 | 4,94 | 0,07 | 13,30 |
| 10 | | 1,70 | 0,26 | 2,85 | 0,09 | 10,10 |
| 11 | | 2,10 | 0,31 | 2,22 | 0,11 | 8,00 |
| 12 | *n*-butanol + 20% HCl 4*N* | 0,00 | 0,12 | 7,33 | 0,05 | 19,00 |
| 13 | | 0,60 | 0,18 | 4,56 | 0,07 | 13,25 |
| 14 | | 1,10 | 0,21 | 3,76 | 0,08 | 11,50 |
| 15 | | 1,55 | 0,26 | 2,85 | 0,09 | 10,10 |
| 16 | | 2,10 | 0,36 | 1,78 | 0,14 | 5,37 |

*Tableau 2*

**Les valeurs de $R_F$ et du produit $\alpha k$ en fonction du gradient de température pour $PbCl_2$. Eluant acétone + 15% HCl 5*N*, papier Whatman 1, développement ascendant.**

| N° | Grad. *t* (°C/cm) | $PbCl_2$ | | $CoCl_2$ | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | $R_{F_{exp.}}$ | $\alpha k$ | $R_{F_{exp.}}$ | $\alpha k$ |
| 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 1 | 0,60 | 0,82 | 0,222 | 0,44 | 1,27 |
| 2 | 1,00 | 0,83 | 0,205 | 0,48 | 1,085 |
| 3 | 1,40 | 0,85 | 0,176 | 0,49 | 1,04 |
| 4 | 1,60 | 0,86 | 0,163 | 0,52 | 0,925 |
| 5 | 2,20 | 0,91 | 0,099 | 0,61 | 0,64 |
| 6 | 2,60 | 1,00 | 0,00 | 0,86 | 0,163 |

*Tableau 3*

**Les valeurs de $R_F$ et du produit $\alpha k$ en fonction du gradient de température pour $CuCl_2$. Eluant *n*-butanol saturé de HCl 3*N*, papier Whatman 1, développement ascendant.**

| N° | Grad. *t* (°C/cm) | $CuCl_2$ | |
|---|---|---|---|
| | | $R_{F_{exp.}}$ | $\alpha k$ |
| 0 | 1 | 2 | 3 |
| 1 | 0,00 | 0,126 | 6,87 |
| 2 | 0,72 | 0,147 | 5,71 |
| 3 | 1,07 | 0,152 | 5,40 |
| 4 | 1,43 | 0,195 | 4,17 |
| 5 | 1,78 | 0,231 | 3,35 |
| 6 | 2,14 | 0,271 | 2,75 |

*Tableau 4*

**Les valeurs de $R_F$ et du produit $\alpha k$ en fonction du gradient de température pour les différents sels du cuivre Eluant *n*-butanol saturé de $CH_3COOH$ 4*N*, papier Whatman 1, développement ascendant.**

| N° | Grad. *t* (°C/cm) | $Cu^{2+}$ | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $Cl^-$ | | $SO_4^{2-}$ | | $CH_3COO^-$ | | $NO_3^-$ | |
| | | $R_{F_{exp.}}$ | $\alpha k$ | $R_{F_{exp.}}$ | $\alpha k$ | $R_{F_{exp.}}$ | $\alpha k$ | $R_{F_{exp.}}$ | $\alpha k$ |
| 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| 1 | 0,00 | 0,116 | 7,64 | 0,92 | 9,88 | 0,131 | 6,64 | 0,124 | 7,08 |
| 2 | 0,74 | 0,134 | 6,46 | 0,114 | 7,76 | 0,155 | 5,45 | 0,149 | 5,71 |
| 3 | 1,11 | 0,141 | 6,10 | 0,126 | 6,93 | 0,160 | 5,25 | 0,154 | 5,49 |
| 4 | 1,85 | 0,170 | 4,88 | 0,152 | 5,62 | 0,190 | 4,27 | 0,169 | 4,92 |
| 5 | 2,66 | 0,232 | 3,30 | 0,228 | 3,39 | 0,292 | 2,42 | 0,267 | 2,74 |
| 6 | 3,33 | 0,367 | 1,72 | 0,350 | 1,83 | 0,424 | 1,36 | 0,366 | 1,73 |

*Tableau 5*

**Les formules empiriques**

| Formule | N° de la formule | Tableau | Formule | N° de la formule | Tableau |
|---|---|---|---|---|---|
| $R_F = \dfrac{1}{10{,}6 - 2{,}865 \text{ Grad. } t}$ | 1 | 1 | $R_F = \dfrac{1}{2{,}47 - 0{,}354 \text{ Grad. } t}$ | 8 | 2 |
| $R_F = \dfrac{1}{29 - 7{,}77 \text{ Grad. } t}$ | 2 | | $R_F = \dfrac{1}{8 - 2 \text{ Grad. } t}$ | 9 | 3 |
| $R_F = \dfrac{1}{8{,}4 - 2{,}466 \text{ Grad. } t}$ | 3 | | $R_F = \dfrac{1}{9{,}1 - 1{,}883 \text{ Grad. } t}$ | 10 | 4 |
| $R_F = \dfrac{1}{20 - 5{,}277 \text{ Grad. } t}$ | 4 | | $R_F = \dfrac{1}{10{,}8 - 2{,}419 \text{ Grad. } t}$ | 11 | |
| $R_F = \dfrac{1}{6{,}7 - 1{,}932 \text{ Grad. } t}$ | 5 | | $R_F = \dfrac{1}{8{,}2 - 1{,}674 \text{ Grad. } t}$ | 12 | |
| $R_F = \dfrac{1}{17{,}8 - 4{,}869 \text{ Grad. } t}$ | 6 | | $R_F = \dfrac{1}{8{,}0 - 1{,}707 \text{ Grad. } t}$ | 13 | |
| $R_F = \dfrac{1}{1{,}27 - 0{,}073 \text{ Grad. } t}$ | 7 | 2 | | | |

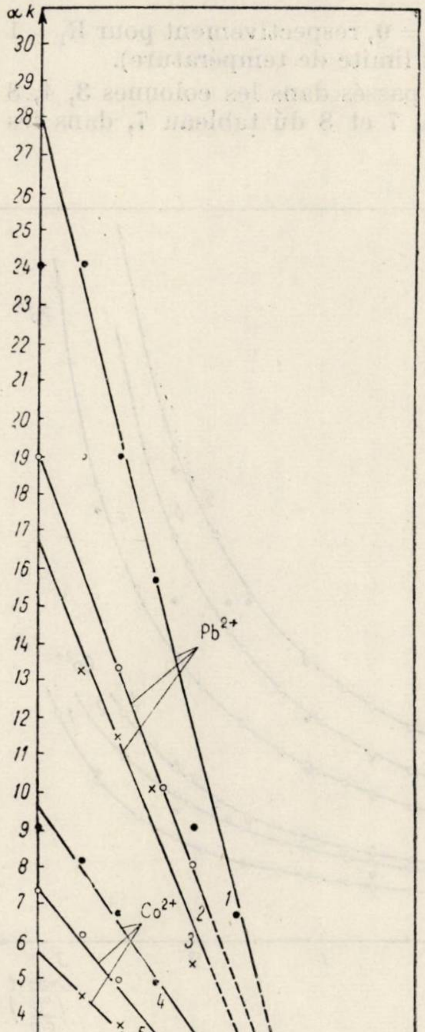


Fig. 1. — La variation du produit $\alpha k$ en fonction du gradient de température pour $PbCl_2$ et $CoCl_2$.

1,4 — *n*-butanol + 20% HCl 2*N*.
2,5 — *n*-butanol + 20% HCl 3*N*.
3,6 — *n*-butanol + 20% HCl 4*N*.

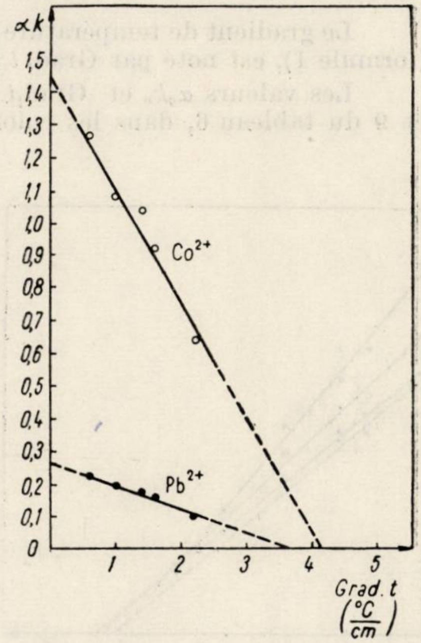


Fig. 2. — La variation du produit $\alpha k$ en fonction du gradient de température pour $PbCl_2$ et $CoCl_2$.

Eluant : acétone + 15% HCl 5*N*.

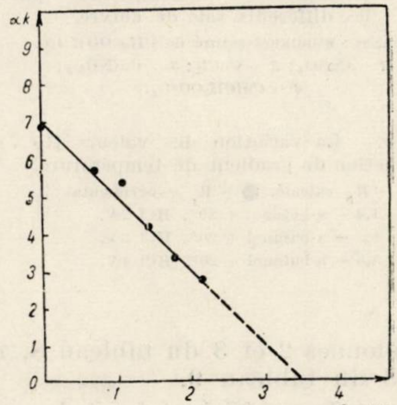


Fig. 3. — La variation du produit $\alpha k$ en fonction du gradient de température pour $CuCl_2$.

Eluant : *n*-butanol saturé de HCl 3*N*.

Le gradient de température pour $\alpha k = 0$, respectivement pour $R_F = 1$ (formule 1), est noté par $\mathrm{Grad}_l\, t$ (gradient limite de température).

Les valeurs $\alpha_0 k_0$ et $\mathrm{Grad}_l t$ ont été passés dans les colonnes 3, 4, 8 et 9 du tableau 6, dans les colonnes 2, 3, 7 et 8 du tableau 7, dans les colonnes 2 et 3 du tableau 8, dans les colonnes 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17 et 18 du tableau 9.

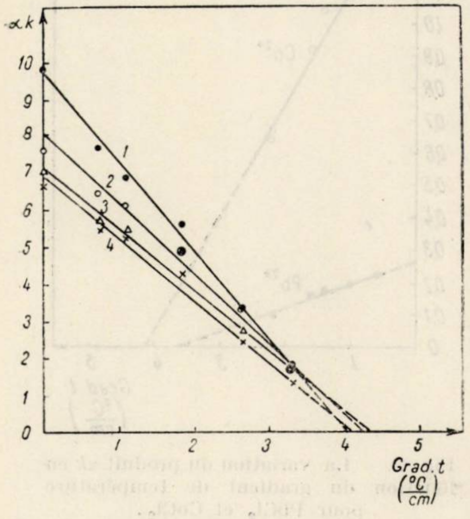


Fig. 4. — La variation du produit $\alpha k$ en fonction du gradient de température pour les différents sels de cuivre.
Eluant : *n*-butanol saturé de $CH_3COOH$ 4*N*.
*1* – $CuSO_4$ ; *2* – $CuCl_2$ ; *3* – $Cu(NO_3)_2$ ; *4* – $Cu(CH_3COO)_2$.

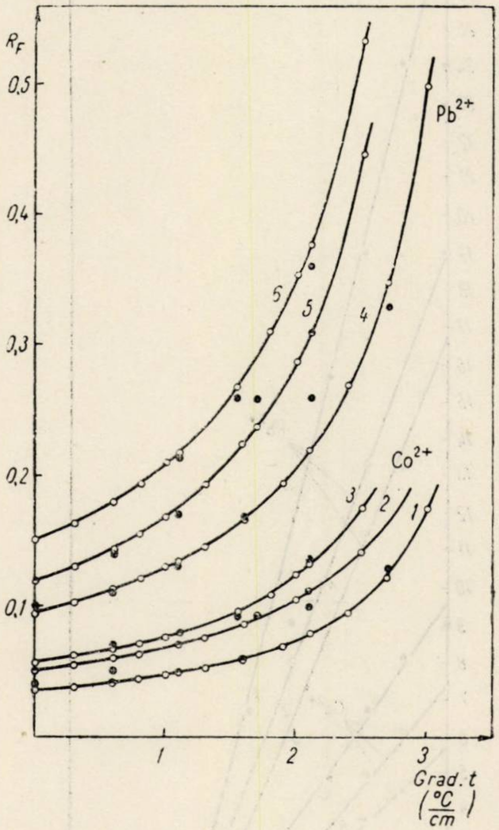


Fig. 5. — La variation des valeurs $R_F$ en fonction du gradient de température. →
○ – $R_F$ calculé, ● – $R_F$ expérimental
1,4 – *n*-butanol + 20% HCl 2*N*.
1,5 – *n*-butanol + 20% HCl 3*N*.
3,6 – *n*-butanol + 20% HCl 4*N*.

Le coefficient *b* est la pente de la droite et il sera égal au rapport entre $\alpha_0 k_0$ et $\mathrm{Grad}_l t$. En employant ces notations on écrira l'équation (7) sous la forme suivante :

$$\alpha k = \alpha_0 k_0 - \frac{\alpha_0 k_0}{\mathrm{Grad}_l\, t}\, \mathrm{Grad.}\, t. \tag{8}$$

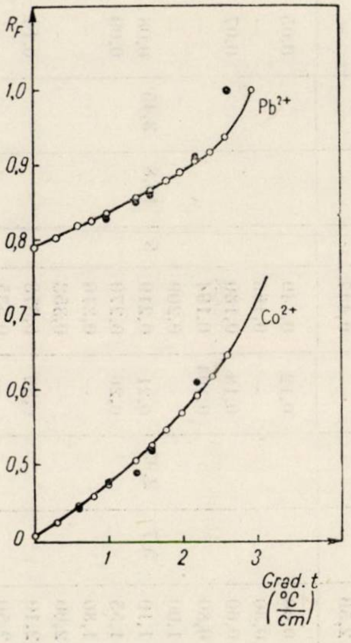


Fig. 6. — La variation de la valeur $R_F$ en fonction du gradient de température.

Eluant : acétone + 15% HCl 5$N$.

○ – $R_F$ calc., ● – $R_F$ exp.

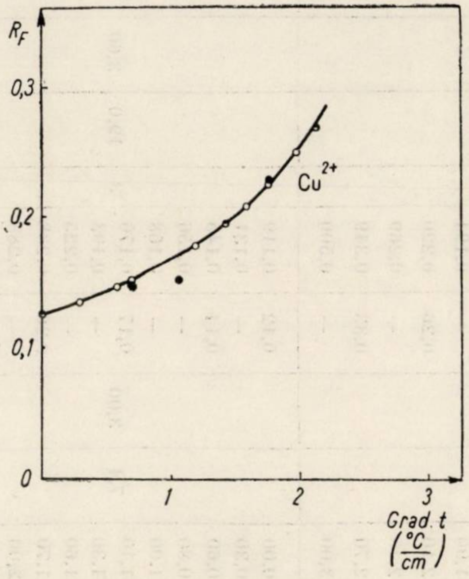


Fig. 7. — La variation de la valeur $R_F$ en fonction du gradient de température.

Eluant : $n$-butanol saturé de HCl 3$N$.

○ – $R_F$ calc., ● – $R_F$ exp.

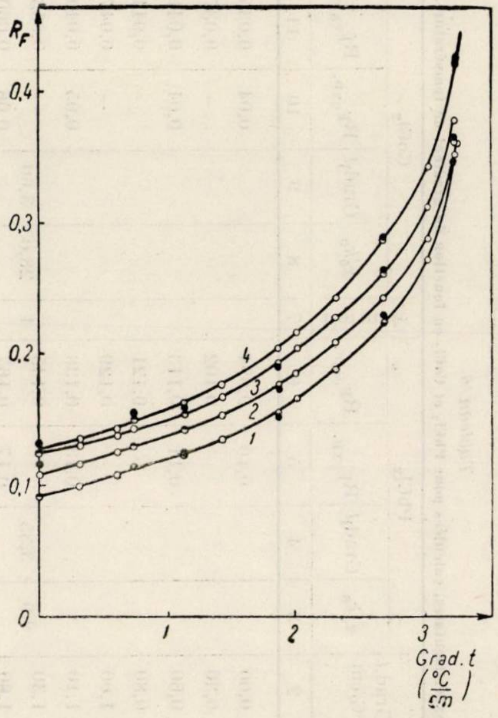


Fig. 8. — La variation de la valeur $R_F$ en fonction du gradient de température.

Eluant : $n$-butanol saturé de $CH_3COOH$ 4$N$.

○ – $R_F$ calc., ● – $R_F$ exp.

1 – $CuSO_4$ ; 2 – $CuCl_2$ ; 3 – $Cu(NO_3)_2$ ; 4 – $Cu(CH_3-COO)_2$.

*Tableau 6*

**Les valeurs $R_F$ expérimentales, calculées pour $PbCl_2$ et $CoCl_2$ en fonction du gradient de température.**

| N° | Eluant | Grad.*t* °C/cm | $PbCl_2$ | | | | Formule | $CoCl_2$ | | | | Formule |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | $\alpha_0 k_0$ | $Grad_l t$ | $R_{F_{exp.}}$ | $R_{F_{calc.}}$ | | $\alpha_0 k_0$ | $Grad_l t$ | $R_{F_{exp.}}$ | $R_{F_{calc.}}$ | |
| 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
| 1 | *n*-butanol + 20 % HCl 2*N* | 0,00 | 9,6 | 3,35 | 0,10 | 0,094 | 1 | 28,0 | 3,60 | 0,04 | 0,035 | 2 |
| 2 | | 0,30 | | | — | 0,102 | | | | — | 0,037 | |
| 3 | | 0,60 | | | 0,11 | 0,113 | | | | 0,04 | 0,041 | |
| 4 | | 0,80 | | | — | 0,121 | | | | — | 0,044 | |
| 5 | | 1,00 | | | — | 0,129 | | | | — | 0,047 | |
| 6 | | 1,10 | | | 0,13 | 0,136 | | | | 0,05 | 0,049 | |
| 7 | | 1,30 | | | — | 0,145 | | | | — | 0,053 | |
| 8 | | 1,60 | | | 0,17 | 0,167 | | | | 0,06 | 0,060 | |
| 9 | | 1,90 | | | — | 0,194 | | | | — | 0,070 | |
| 10 | | 2,10 | | | 0,26 | 0,220 | | | | 0,10 | 0,079 | |
| 11 | | 2,40 | | | — | 0,269 | | | | — | 0,096 | |
| 12 | | 2,70 | | | 0,33 | 0,349 | | | | 0,13 | 0,123 | |
| 13 | | 3,00 | | | — | 0,500 | | | | — | 0,176 | |
| 14 | *n*-butanol + 20 % HCl 3*N* | 0,00 | 7,4 | 3,00 | 0,12 | 0,119 | 3 | 19,0 | 3,60 | 0,05 | 0,050 | 4 |
| 15 | | 0,30 | | | — | 0,131 | | | | — | 0,054 | |
| 16 | | 0,60 | | | 0,14 | 0,145 | | | | 0,05 | 0,059 | |
| 17 | | 0,80 | | | — | 0,156 | | | | — | 0,063 | |
| 18 | | 1,00 | | | — | 0,168 | | | | — | 0,068 | |
| 19 | | 1,10 | | | 0,17 | 0,176 | | | | 0,07 | 0,070 | |
| 20 | | 1,30 | | | — | 0,193 | | | | — | 0,076 | |
| 21 | | 1,60 | | | — | 0,225 | | | | — | 0,086 | |
| 22 | | 1,70 | | | 0,26 | 0,238 | | | | 0,09 | 0,090 | |
| 23 | | 2,00 | | | — | 0,288 | | | | — | 0,106 | |
| 24 | | 2,10 | | | 0,31 | 0,311 | | | | 0,11 | 0,112 | |
| 25 | | 2,50 | | | — | 0,447 | | | | — | 0,147 | |
| 26 | *n*-butanol + 20 % HCl 4*N* | 0,00 | 5,7 | 2,95 | 0,12 | 0,149 | 5 | 16,8 | 3,45 | 0,05 | 0,056 | 6 |
| 27 | | 0,30 | | | — | 0,163 | | | | — | 0,061 | |
| 28 | | 0,60 | | | 0,18 | 0,180 | | | | 0,07 | 0,067 | |
| 29 | | 0,80 | | | 0,194 | 0,194 | | | | — | 0,072 | |
| 30 | | 1,00 | | | — | 0,209 | | | | — | 0,077 | |
| 31 | | 1,10 | | | 0,21 | 0,219 | | | | 0,08 | 0,080 | |
| 32 | | 1,55 | | | 0,26 | 0,270 | | | | 0,09 | 0,097 | |
| 33 | | 1,80 | | | — | 0,310 | | | | — | 0,110 | |
| 34 | | 2,00 | | | — | 0,353 | | | | — | 0,124 | |
| 35 | | 2,10 | | | 0,36 | 0,378 | | | | 0,14 | 0,132 | |
| 36 | | 2,50 | | | — | 0,535 | | | | — | 0,175 | |

*Tableau 7*

**Les valeurs $R_F$ expérimentales, calculées pour $PbCl_2$ et $CoCl_2$ en fonction du gradient de température. Eluant acétone + 15% HCl 5*N***

| N° | Grad. *t* °C/cm | $PbCl_2$ | | | | Formule | $CoCl_2$ | | | | Formule |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $\alpha_0 k_0$ | $Grad_1 t$ | $R_{F_{exp.}}$ | $R_{F_{calc.}}$ | | $\alpha_0 k_0$ | $Grad_1 t$ | $R_{F_{exp.}}$ | $R_{F_{calc.}}$ | |
| 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
| 1 | 0,00 | 0,27 | 3,7 | — | 0,787 | 7 | 1,42 | 4,15 | — | 0,405 | 8 |
| 2 | 0,30 | | | — | 0,802 | | | | — | 0,423 | |
| 3 | 0,60 | | | 0,82 | 0,819 | | | | 0,44 | 0,445 | |
| 4 | 0,80 | | | — | 0,826 | | | | — | 0,458 | |
| 5 | 1,00 | | | 0,83 | 0,836 | | | | 0,48 | 0,473 | |
| 6 | 1,40 | | | 0,85 | 0,857 | | | | 0,49 | 0,507 | |
| 7 | 1,60 | | | 0,86 | 0,869 | | | | 0,52 | 0,525 | |
| 8 | 1,80 | | | — | 0,880 | | | | — | 0,546 | |
| 9 | 2,00 | | | — | 0,890 | | | | — | 0,569 | |
| 10 | 2,20 | | | 0,91 | 0,905 | | | | 0,61 | 0,592 | |
| 11 | 2,40 | | | — | 0,915 | | | | — | 0,618 | |
| 12 | 2,60 | | | 1,00 | 0,930 | | | | — | 0,645 | |
| 13 | 3,7 | | | — | 1,00 | | | | — | — | |

*Tableau 8*

**Les valeurs $R_F$ expérimentales, calculées en fonction du gradient de température. Eluant *n*-butanol saturé de HCl 3*N***

| N° | Grad.*t* (°C/cm) | $CuCl_2$ | | | | Formule |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $\alpha_0 k_0$ | $Grad_1 t$ | $R_{F_{exp.}}$ | $R_{F_{calc.}}$ | |
| 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 1 | 0,00 | 7,0 | 3,5 | 0,126 | 0,125 | 9 |
| 2 | 0,30 | | | — | 0,135 | |
| 3 | 0,60 | | | — | 0,147 | |
| 4 | 0,72 | | | 0,147 | 0,152 | |
| 5 | 1,07 | | | 0,152 | 0,170 | |
| 6 | 1,20 | | | — | 0,178 | |
| 7 | 1,43 | | | 0,195 | 0,195 | |
| 8 | 1,60 | | | — | 0,208 | |
| 9 | 1,78 | | | 0,231 | 0,226 | |
| 10 | 2,00 | | | — | 0,250 | |
| 11 | 2,14 | | | 0,271 | 0,270 | |

*Tableau 9*

**Les valeurs $R_F$ expérimentales, calculées en fonction du gradient de température. Eluant *n*-butanol saturé de $CH_3COOH$ 4 *N***

| N° | Grad. *t* °C/cm | $Cu^{2+}$ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $Cl^-$ | | | | | $SO_4^{2-}$ | | | | | $CH_3COO^-$ | | | | | $NO_3^-$ | | | | |
| | | $\alpha_0 k_0$ | $\text{Grad}_l\,t$ | $R_F$ exp. | $R_F$ calc. | Formule | $\alpha_0 k_0$ | $\text{Grad}_l\,t$ | $R_F$ exp. | $R_F$ calc. | Formule | $\alpha_0 k_0$ | $\text{Grad}_l\,t$ | $R_F$ exp. | $R_F$ calc. | Formule | $\alpha_0 k_0$ | $\text{Grad}_l\,t$ | $R_F$ exp. | $R_F$ calc. | Formule |
| 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 |
| 1 | 0,00 | 8,1 | 4,3 | 0,116 | 0,109 | 10 | 9,8 | 4,05 | 0,092 | 0,092 | 11 | 7,2 | 4,3 | 0,131 | 0,125 | 12 | 7,0 | 4,1 | 0,124 | 0,122 | 13 |
| 2 | 0,30 | | | — | 0,117 | | | | — | 0,099 | | | | — | 0,134 | | | | — | 0,130 | |
| 3 | 0,60 | | | — | 0,125 | | | | — | 0,107 | | | | — | 0,143 | | | | — | 0,139 | |
| 4 | 0,74 | | | 0,134 | 0,130 | | | | 0,114 | 0,111 | | | | 0,155 | 0,148 | | | | 0,149 | 0,144 | |
| 5 | 1,11 | | | 0,141 | 0,142 | | | | 0,126 | 0,123 | | | | 0,160 | 0,164 | | | | 0,154 | 0,156 | |
| 6 | 1,40 | | | — | 0,155 | | | | — | 0,135 | | | | — | 0,178 | | | | — | 0,172 | |
| 7 | 1,85 | | | 0,170 | 0,178 | | | | 0,152 | 0,158 | | | | 0,190 | 0,206 | | | | 0,169 | 0,196 | |
| 8 | 2,00 | | | — | 0,187 | | | | — | 0,168 | | | | — | 0,218 | | | | — | 0,206 | |
| 9 | 2,30 | | | — | 0,210 | | | | — | 0,191 | | | | — | 0,245 | | | | — | 0,230 | |
| 10 | 2,66 | | | 0,232 | 0,245 | | | | 0,228 | 0,229 | | | | 0,292 | 0,289 | | | | 0,267 | 0,263 | |
| 11 | 3,00 | | | — | 0,290 | | | | — | 0,282 | | | | — | 0,347 | | | | — | 0,315 | |
| 12 | 3,33 | | | 0,367 | 0,354 | | | | 0,350 | 0,364 | | | | 0,424 | 0,431 | | | | 0,366 | 0,381 | |

On obtient des formules (8) et (1) la formule générale qui nous donne la variation de $R_F$ en fonction du gradient de température :

$$R_F = \frac{1}{1 + \alpha_0 k_0 - \dfrac{\alpha_0 k_0}{\mathrm{Grad}_1\, t}\,\mathrm{Grad.}\, t}. \tag{9}$$

Dans le tableau 5, on donne les formules empiriques particulières établies à l'aide des figures 1, 2, 3 et 4, de même qu'à l'aide des données expérimentales comprises dans les tableaux 1, 2, 3 et 4.

Au moyen de ces relations établies empiriquement, on a calculé les $R_F$ en fonction du gradient de température pour les différents cas, et les résultats ont été passés dans les tableaux 6, 7, 8 et 9. Dans ces tableaux on a également passé les $R_F$ expérimentaux.[3, 4]

Les courbes de variation des valeurs $R_F$, calculées à l'aide des relations établies (tableau 5) et des relations expérimentales (fig. 5, 6, 7 et 8), ont été construites sur les données des tableaux 6, 7, 8 et 9.

## CONCLUSIONS

De l'analyse des résultats compris dans les tableaux 6—9 et des figures 5—8, il résulte que les relations qui donnent la variation de la valeur $R_F$ en fonction du gradient de température (tableau 5), et qui sont établies par un procédé de calcul simple, correspondent très bien avec les données expérimentales.

Ces relations permettent en même temps le calcul des valeurs $R_F$ pour les gradients de température compris entre zéro et le gradient limite de température.

Cette façon d'envisager le problème réduira de beaucoup la partie expérimentale. Dans le cas où la relation (7) est satisfaite, seules trois déterminations seront nécessaires pour des gradients différents de température. Si l'on obtient une droite en représentant graphiquement le produit $\alpha k$ en fonction du gradient de température, on pourra facilement trouver la relation qui nous donnera la variation de $R_F$ pour tout gradient de température, entre zéro et le gradient limite de température.

On peut calculer les coefficients $a-1 = a'$ et $b$, par d'autres procédés aussi, par exemple par la méthode des moindres carrés.

Revue Roumaine de Chimie. 9, 727–741 (1964)

# ON THE ACETYLATION OF 4-CHLORO-3,4-DIMETHYLPENTANE-2-ONE WITH ACETYL CHLORIDE-1-$^{14}$C

D. FĂRCAȘIU *, A. T. BALABAN ** and M. GUTMANN *

Polytechnical Institute *, Str. Polizu No. 1, and Institute for Atomic Physics **,
C. P. 35, Bucharest

*Received June 29, 1964*

The results obtained previously (refs. 7 and 8) in the acetylation of 4-chloro-3,4-dimethylpentane-2-one with acetyl chloride-1-$^{14}$C in the presence of aluminium chloride are analysed mathematically. The calculations were made by taking into account the yields and reaction rates of the various steps. The radioactivity of the 4-ethyl-2,6-dimethylpyrylium salt obtained agrees only with a mechanism involving the initial deacylation of the chloroketone. Rate constants and yields of intermediate steps are estimated.

## I. INTRODUCTION

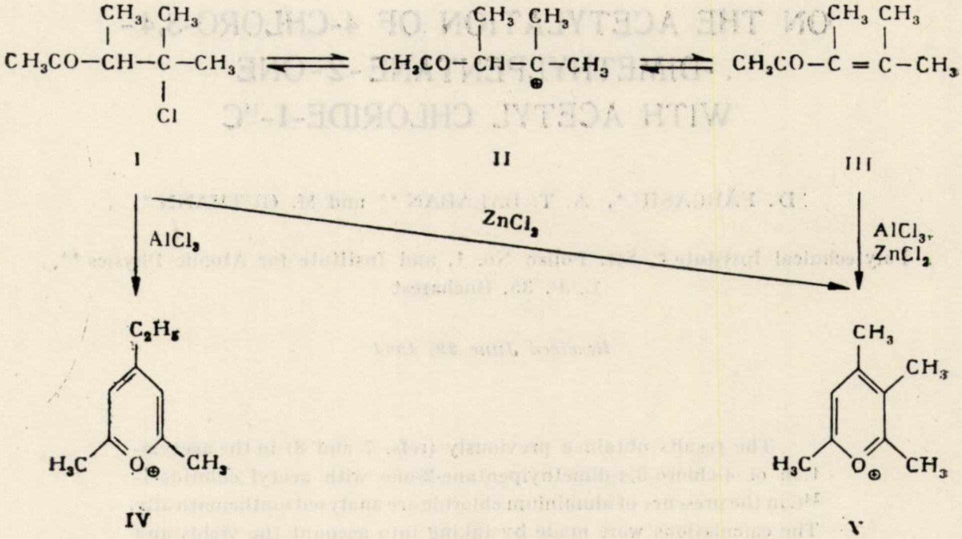
In studying the preparation of pyrylium salts by diacylation of olefins it was found [1] that 2-methyl-2-butene (used as such, or, obtained *in situ* by dehydration of *t*-pentyl alcohol or dehydrochlorination of *t*-pentyl chloride) yields on Friedel-Crafts acetylation a mixture of 4-ethyl-2,6-dimethylpyrylium (IV) and 2,3,4, 6-tetramethylpyrylium (V) in different ratios according to the reaction conditions and especially to the nature of the catalyst. In these attempts the only monoacetylation products which could be isolated were chloroketone I or its dehydrochlorination product III [1].

On reinvestigating this reaction, Baddeley and Khayat reported [2] that chloroketone I affords with $AlCl_3 + AcCl$ only the ethyldimethyl pyrylium salt IV and with $ZnCl_2 + AcCl$ only the tetramethylpyrylium salt V, while the unsaturated ketone III affords in both cases only the tetramethylpyrylium salt V.

---

[1] A. T. Balaban and C. D. Nenitzescu, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 3553; A. T. Balaban, E. Barabas and M. Fărcașiu, *Chem. and. Ind.*, **1962**, 781.

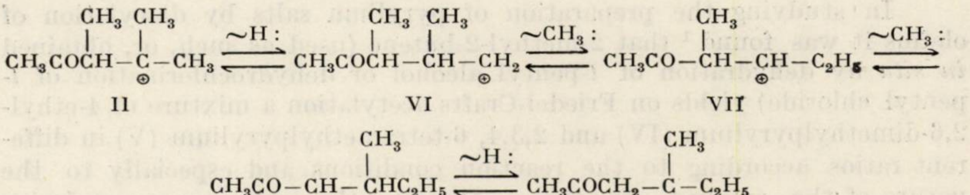
[2] G. Baddeley and A. R. Khayat, *Proc. Chem. Soc.*, **1961**, 382.



These data would rule out an equilibrium between ketones I and III through the common intermediate II in these reaction conditions. The above authors [2] proposed for the conversion I→IV a mechanism based on the reversibility of acetylation in the presence of strong catalysts.

There exist, however, at least three possible mechanisms (i)—(iii):

(i) Direct conversion of cation II into the isomeric cation IX by intramolecular rearrangement, e.g.



$$\underset{\text{II}}{CH_3CO\overset{CH_3}{\overset{|}{C}H}-\underset{\oplus}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}}-CH_3} \overset{\sim H:}{\rightleftharpoons} \underset{\text{VI}}{CH_3CO\overset{CH_3}{\overset{|}{C}H}-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}H}-\underset{\oplus}{CH_2}} \overset{\sim CH_3:}{\rightleftharpoons} \underset{\text{VII}}{CH_3CO-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}H}-\underset{\oplus}{CH}-C_2H_5} \overset{\sim CH_3:}{\rightleftharpoons}$$

$$\underset{\text{VIII}}{CH_3CO-\underset{\oplus}{CH}-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}HC_2H_5}} \overset{\sim H:}{\rightleftharpoons} \underset{\text{IX}}{CH_3COCH_2-\underset{\oplus}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}}-C_2H_5}$$

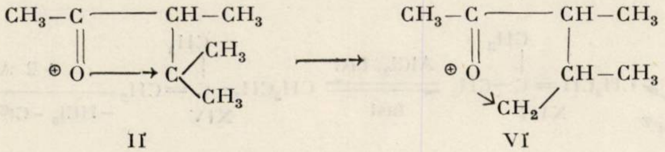
followed by proton elimination from the methyl group, addition of an acetyl cation and dehydration to the pyrylium salt IV.

Although VI is a primary carbonium ion, the possibility of its formation cannot be excluded, [3] since the carbonyl group can assist in its stabilization. [4] The conversion II→VI would involve the energetically favourable ring enlargement of the four-membered ion II to the five-membered ion VI.

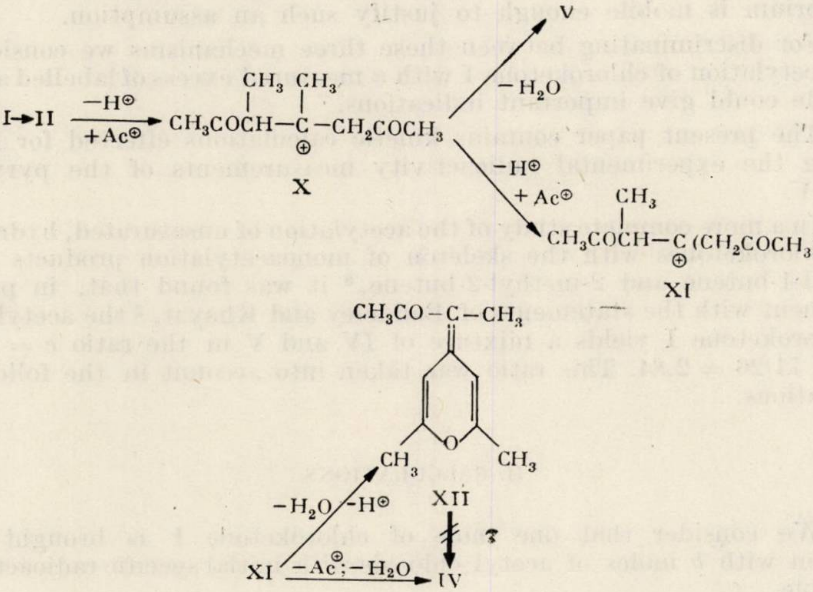
---

[3] G. J. KARABATSOS and F. M. VANE, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 729, 733 (1963).

[4] G. BADDELEY and E. WRENCH, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 1324 and further papers in the series.



(ii) Diacetylation of chloroketone I to the vinylogous pyrone XII [5] (which is therefore the triacylation product of 2-methyl-2-butene), and elimination of the acetyl residue which was originally present in the chloroketone. [6] The difference between the behaviour of $AlCl_3$ and $ZnCl_2$ would agree with the observation [5] that only $AlCl_3$ is able to promote triacylation of olefins :



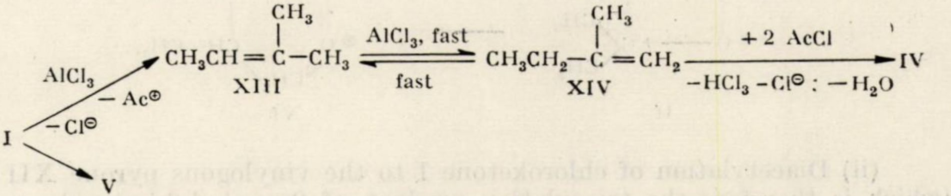
The experimental finding that vinylogous pyrones XII are not deacylated to pyrylium salts IV does not preclude hypothesis (ii) because the deacylation could take place in cation XI (which could be supposed to deacylate at lower temperatures, and dehydrate to yield XII only under more drastic conditions).

---

[5] A. T. Balaban, P. T. Frangopol, A. R. Katritzky and C. D. Nenitzescu, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 3889.

[6] Hypothesis advanced by professor C. D. Nenitzescu.

(iii) Deacylation of chloroketone (I) to 2-methyl-2-butene (**XIII**) followed by isomerization to 2-methyl-1-butene (XIV) and diacetylation of the latter to IV:


AlCl$_3$
$-$ Ac$^\oplus$
$-$Cl$^\ominus$
I
V
CH$_3$CH$=$C$-$CH$_3$ (with CH$_3$ above C)
XIII
AlCl$_3$, fast
fast
CH$_3$CH$_2$$-$C$=$CH$_2$ (with CH$_3$ above C)
XIV
$+$ 2 AcCl
$-$HCl$_3$ $-$Cl$^\ominus$ : $-$H$_2$O
IV

In the subsequent schemes rates of rapid reversible processes are only indicated as their ratios (equilibrium constants). The only debatable assumption is whether XIII$\rightleftarrows$XIV is a rapid equilibrium. Chemical arguments [7] make it plausible that in the presence of aluminium chloride this equilibrium is mobile enough to justify such an assumption.

For discriminating between these three mechanisms we considered that acetylation of chloroketone I with a measured excess of labelled acetyl chloride could give important indications. [7]

The present paper contains kinetic calculations effected for interpreting the experimental radioactivity measurements of the pyrylium salt IV.

In a more complete study of the acetylation of unsaturated, hydroxy-, and chloroketones with the skeleton of monoacetylation products of 2-methyl-1-butene and 2-methyl-2-butene, [8] it was found that, in partial agreement with the statements of Baddeley and Khayat, [2] the acetylation of chloroketone I yields a mixture of IV and V in the ratio $c = [\mathrm{IV}]/[\mathrm{V}] = 74/26 = 2.84$. This ratio was taken into account in the following calculations.

## II. CALCULATIONS

We consider that one mole of chloroketone I is brought into reaction with $b$ moles of acetyl chloride with initial specific radioactivity $a$ c/mole.

*IIA.* In a gross simplification, which will be called ***static system***, one can neglect the variation in time of the specific activity of IV formed in different moments of the reaction, and one can consider that every step takes place only after completion of the preceding step.

---

[7] The experimental results of acetylation of I with $^{14}$C-labelled acetyl chloride were published as a separate paper:

M. FRANGOPOL, A. GENUNCHE, P. T. FRANGOPOL and A. T. BALABAN, *Tetrahedron* **20**, 1881 (1964).

[8] D. FĂRCAŞIU, M. FĂRCAŞIU and A. T. BALABAN, *Rev. Roumaine Chim.* **9**, 137 (1964).

The specific activity $R_{IV}$ of the reaction product IV will be in the three mechanisms : *

(i) Intramolecular rearrangement : $R'_{IV} = a$

(ii) Triacylation-deacylation : $R''_{IV} = 2\ a$

(iii) Deacylation-diacylation : $R'''_{IV} = 2\ ab/(b + 1)$.

It can be observed that $\lim\limits_{b \to \infty} R'''_{IV} = 2a$, $\lim\limits_{b \to 1} R'''_{IV} = a$. Therefore for discriminating between mechanisms (i) and (iii) it should be necessary to employ a very large excess of AcCl relatively to I, and a very small excess for discriminating between mechanisms (ii) and (iii). Since, however, the reaction is accompanied by formation of one mole of water which reacts with one mole of acetyl chloride, the smallest amount of acetyl chloride which can be reasonably employed is $b = 2$ ; in this case $R'''_{IV} = 1.33\ a$. This ratio $b = 2$ moles active AcCl per mole chloroketone was chosen in the experimental study. [7]

Taking into account that V is also formed (by straightforward acetylation of I), along with IV (which in mechanism (iii) is supposed to be formed by deacylation – diacylation) in the ratio $[IV]/[V] = c$, it follows ** that $R'''_{IV} = 2a\,\dfrac{b - 1/(c + 1)}{b + (c-1)/(c + 1)}$ which for $c \to \infty$ gives the preceding expression. With the numerical values $b = 2$ and $c = 2.84$, $R'''_{IV} = 1.41\ a$.

*IIB.* For a more accurate calculation of the specific activity of the reaction product IV, one has to consider the *dynamic system*, in which the kinetics and the yields of various steps are taken into account.

(i) The specific activity in the hypothesis of an intramolecular rearrangement will be $R'_{IV} = a$, independent of the AcCl excess $b$, of the kinetics, or of the yields of various steps.

For the two other mechanisms, the calculations are more elaborate and no exact solution can be obtained but one may delimitate specific activity ranges.

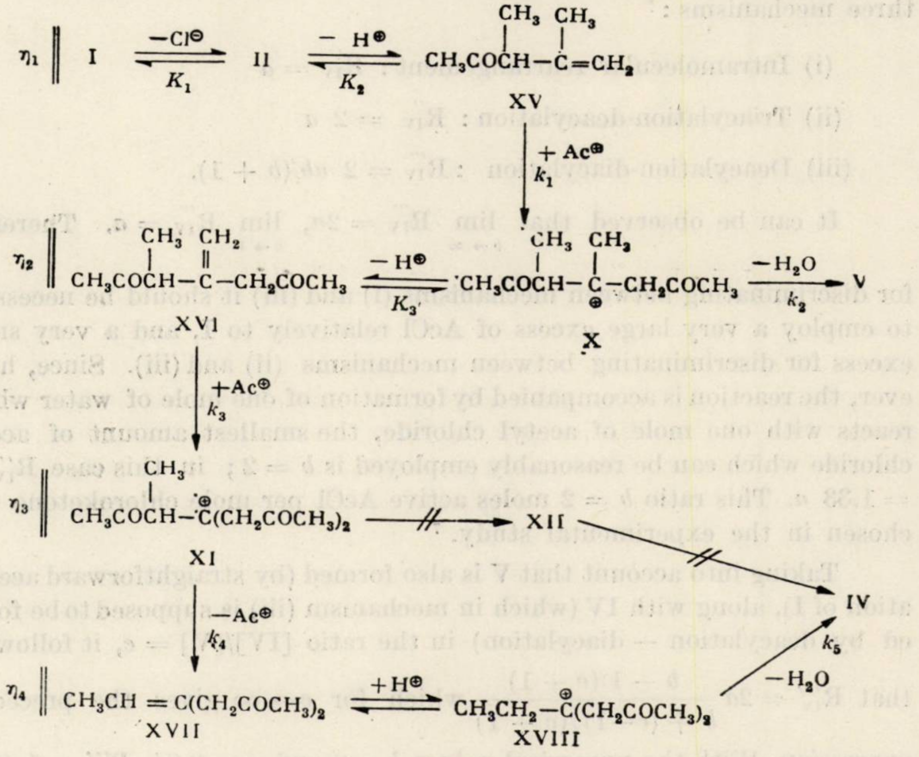
*IIB1. First approximation* (*ignoring yields*) : the chloroketone I is considered to be quantitatively converted into pyrylium salts IV and V.

---

* The specific activity calculated for mechanism (i) will be noted by R′, for (ii) by R″ and for (iii) by R‴.

** Assuming that $c/(c + 1)$ moles of IV and $1/(c + 1)$ moles of V are formed by quantitative conversion of I, and that acylation of $1/(c + 1)$ moles of I to V precedes deacylation of the remaining $c/(c + 1)$ moles of I.

(ii) **Triacylation-deacylation.** The following scheme is considered.



$\eta_1$
I
$-Cl^\ominus$
$K_1$
II
$-H^\oplus$
$K_2$
CH₃COCH–C(CH₃)=CH₂
XV
$+Ac^\oplus$
$k_1$
$\eta_2$
CH₃COCH(CH₃)–C(=CH₂)–CH₂COCH₃
XVI
$-H^\oplus$
$K_3'$
CH₃COCH(CH₃)–C⊕(CH₃)–CH₂COCH₃
X
$-H_2O$
$k_2$
V
$+Ac^\oplus$
$k_3$
$\eta_3$
CH₃COCH(CH₃)–C⊕(CH₂COCH₃)₂
XI
XII
IV
$-Ac^\oplus$
$k_4$
$k_5$
$-H_2O$
$\eta_4$
CH₃CH=C(CH₂COCH₃)₂
XVII
$+H^\oplus$
CH₃CH₂–C⊕(CH₂COCH₃)₂
XVIII

Chart 1

On the basis of this scheme one may devise a system of kinetic equations with concentrations (noted in brackets) and radioactivities (noted by R with indices) as unknown variables and with rate and equilibrium constants as unknown parameters. The integration of the resulting differential equations presents considerable difficulties because of the transcendental integrals involved. Therefore only extreme values, delineating ranges of variation for specific activities of interest, will be calculated.

The following observations may be made.

1) Rate constant $k_5$ does not influence the specific activity $R''_{IV}$ of the pyrylium salt IV.*

2) Rate constant $k_2$ is correlated to the other rate constants by the ratio $c$.

---

* One mole of acetyl chloride is hydrolysed in the cyclizations X → V or XVIII → IV accompanied by formation of water. In the first approximations this mode of disparition of AcCl is neglected, or in other words the exchange reaction:

$\overset{*}{Ac}Cl + AcOH \xrightleftharpoons{AlCl_3} \overset{*}{Ac}OH + AcCl$ is considered extremely rapid relatively to the other steps. In the third approximation this problem will be analysed more closely.

3) If $k_4 \ll k_1 \simeq k_3$, then $R''_{IV} = 2a$ because we come back to the static system. This situation is, however, little probable; moreover, the non-occurrence of the competing reaction XI→ XII indicates a high rate constant for the conversion XI → XVII relatively to the rate of formation of XI.

4) If one admits that reaction XI→XVII is very rapid, the highest $R''_{IV}$ value is obtained when $k_3 \ll k_1$. In this case one can consider that I is first completely converted into X⇄XVI, and then XVI→IV. At the end of the first stage the mixture contains one mole of (X + XVI) of specific activity $R_X = a$, and $(b-1)$ moles AcCl of specific activity $R_{AcCl} = a$. The following equations can be written for the second stage (system **1**)

(**1**.1) $\mathrm{d}\,[IV]/\mathrm{d}t = c\,\mathrm{d}\,[V]/\mathrm{d}t$

(**1**.2) $\mathrm{d}\,[AcCl]/\mathrm{d}t = \mathrm{d}\,[IV]/\mathrm{d}t - \mathrm{d}\,[IV]/\mathrm{d}t = 0$

(**1**.3) $-\,\mathrm{d}[X + XVI]/\mathrm{d}t = \mathrm{d}\,[IV]\,/\,\mathrm{d}t + \mathrm{d}[V]/\mathrm{d}t$

(**1**.4) $R''_V = R''_X = a$

(**1**.5) $R''_{AcCl} + \mathrm{d}\,R''_{AcCl} = (R''_{AcCl}[AcCl] - R''_{AcCl}\,\mathrm{d}\,[IV])/[AcCl]$
whence (**1**.5a) $\mathrm{d}R''_{AcCl}/R''_{AcCl} = -\,c\,\mathrm{d}[V]/[AcCl]$.

(**1**.6) $R''_{IV} + \mathrm{d}R''_{IV} = (R''_{IV}\,[IV] + (R''_X + R''_{AcCl})\;\mathrm{d}[IV])/([IV] + \mathrm{d}[IV])$
whence (**1**.6a) $R''_{IV}\,\mathrm{d}[IV] + [IV]\,\mathrm{d}\,R''_{IV} = (R''_X + R''_{AcCl})\,\mathrm{d}[IV]$

(**1**.7) $R''_{AcCl}[AcCl] + R''_{IV}[IV] + R''_V[V] + R''_X[X] = ab.$

This system of 7 equations with 7 unknowns, all time-dependent, is best solved against [V].

(**1**′.1) $[IV] = c\,[V]$

(**1**′.2) $[AcCl] = b - 1$

(**1**′.3) $[X + XVI] = 1 - (c + 1)\;[V]$

(**1**′.5) $R''_{AcCl} = a\,e^{c[V]/(1-b)}$

(**1**′.6) $R''_{IV} = a\,\{1 + (1 - b)\,(e^{c[V]/(1-b)} - 1)/c\,[V]\}$

(**1**′.7) Verification: $(b - 1)\;\;a\,e^{c[V]/(1-b)} + a(1 - b)\,c[V]/(1 - b) +$
$+\,a(1-b)\;e^{c[V]/(1-b)} + a\,(b-1) + a[V] + a - ac\;[V] - a[V] = a\,b.$

At the end of the second stage, $[X + XVI] = 0$:

$[IV] = c/(c + 1)\,;\; [V] = 1/(c + 1)\,;\;\; R''_{AcCl} = a\,e^{c/(1-b)(c+1)}\,;$

$$R''_{IV\ \max} = a\,[1 + \frac{(1 - b)(c + 1)}{c}(e^{c/(1-b)(c+1)} - 1)].$$

Numerically ($b = 2, c = 2.84$) : $[\mathrm{IV}] = 0.74$ ; $[\mathrm{V}] = 0.26$ ;

$$\mathrm{R}''_{\mathrm{AcCl}} = 0.477\,a\,;\ \mathrm{R}''_{\mathrm{IV.\,final,\,max.}} = 1.707\ a.$$

Verification of numerical values by means of equation (1.7) :

$$0.477\,a + 0.74 \times 1.707\,a + 0.26\,a = 1.999\,a \simeq 2\,a\,(= ba).$$

5) The lowest value for $\mathrm{R}''_{\mathrm{IV}}$ is obtained when $k_1 \ll k_3 \simeq k_4$. In this case one can apply the steady state method and one obtains the system of equations **2** :

(2.1) $\mathrm{d}[\mathrm{IV}]/\mathrm{d}t = c\,\mathrm{d}[\mathrm{V}]/\mathrm{d}t$

(2.2) $-\,\mathrm{d}[\mathrm{I} + \mathrm{II} + \mathrm{XV}]/\mathrm{d}t = \mathrm{d}[\mathrm{IV}]/\mathrm{d}t + \mathrm{d}[\mathrm{V}]/\mathrm{d}t$

(2.3) $\mathrm{d}[\mathrm{AcCl}]/\mathrm{d}t = -\,\mathrm{d}[\mathrm{V}]/\mathrm{d}t - 2\,\mathrm{d}[\mathrm{IV}]/\mathrm{d}t + \mathrm{d}[\mathrm{IV}/\mathrm{d}t =$
$= -\mathrm{d}[\mathrm{IV}]/\mathrm{d}t - \mathrm{d}[\mathrm{V}]/\mathrm{d}t$

(2.4) $\mathrm{R}''_{\mathrm{AcCl}} + \mathrm{dR}''_{\mathrm{AcCl}} = (\mathrm{R}''_{\mathrm{AcCl}}[\mathrm{AcCl}] - 2\mathrm{R}''_{\mathrm{AcCl}}\mathrm{d}[\mathrm{IV}] -$
$-\,\mathrm{R}''_{\mathrm{AcCl}}\mathrm{d}[\mathrm{V}])/([\mathrm{AcCl}] + \mathrm{d}[\mathrm{AcCl}])$

whence (2.4a) $\mathrm{dR}''_{\mathrm{AcCl}}/\mathrm{R}''_{\mathrm{AcCl}} = -\,c\,\mathrm{d}[\mathrm{V}]/[\mathrm{AcCl}]$

(2.5) $\mathrm{R}''_{\mathrm{V}}\,\mathrm{d}[\mathrm{V}] + [\mathrm{V}]\,\mathrm{d}\,\mathrm{R}''_{\mathrm{V}} = \mathrm{R}''_{\mathrm{AcCl}}\,\mathrm{d}[\mathrm{V}]$

(2.6) $\mathrm{R}''_{\mathrm{IV}}\mathrm{d}[\mathrm{IV}] + [\mathrm{IV}]\mathrm{dR}''_{\mathrm{IV}} = 2\mathrm{R}''_{\mathrm{AcCl}}\mathrm{d}[\mathrm{IV}]$

(2.7) $\mathrm{R}''_{\mathrm{AcCl}}[\mathrm{AcCl}] + \mathrm{R}''_{\mathrm{IV}}[\mathrm{IV}] + \mathrm{R}''_{\mathrm{V}}[\mathrm{V}] = ab.$

This is solved like equation system **1** giving

(2′.1) $[\mathrm{IV}] = c\,[\mathrm{V}]$

(2′.2) $[\mathrm{I} + \mathrm{II} + \mathrm{XV}] = 1 - (c + 1)\,[\mathrm{V}]$

(2′.3) $[\mathrm{AcCl}] = b - (c + 1)\,[\mathrm{V}]$

(2′.4) $\mathrm{R}''_{\mathrm{AcCl}} = a\,b^{-c/(c+1)}\,(b - (c + 1)[\mathrm{V}])^{c/(c+1)}$

(2′.5) $\mathrm{R}''_{\mathrm{V}} = a\dfrac{1}{(2c + 1)\,[\mathrm{V}]}\,\{b - b^{-c/(c+1)}\,(b - (c + 1)\,[\mathrm{V}])^{(2c+1)/(c+1)}\}$

— Verification : $\lim\limits_{\mathrm{time}\to 0} \mathrm{R}''_{\mathrm{V}} = a$

(2′.6) $\mathrm{R}''_{\mathrm{IV}} = 2\mathrm{R}''_{\mathrm{V}}.$

At the end of the process $[\mathrm{I}+\mathrm{II}+\mathrm{XV}] = 0$, therefore

$$\mathrm{R}''_{\mathrm{AcCl}} = ab^{-c/(c+1)}\,(b - 1)^{c/(c+1)}\,;\ \mathrm{R}''_{\mathrm{IV}} = 2\mathrm{R}''_{\mathrm{V}}\,;$$

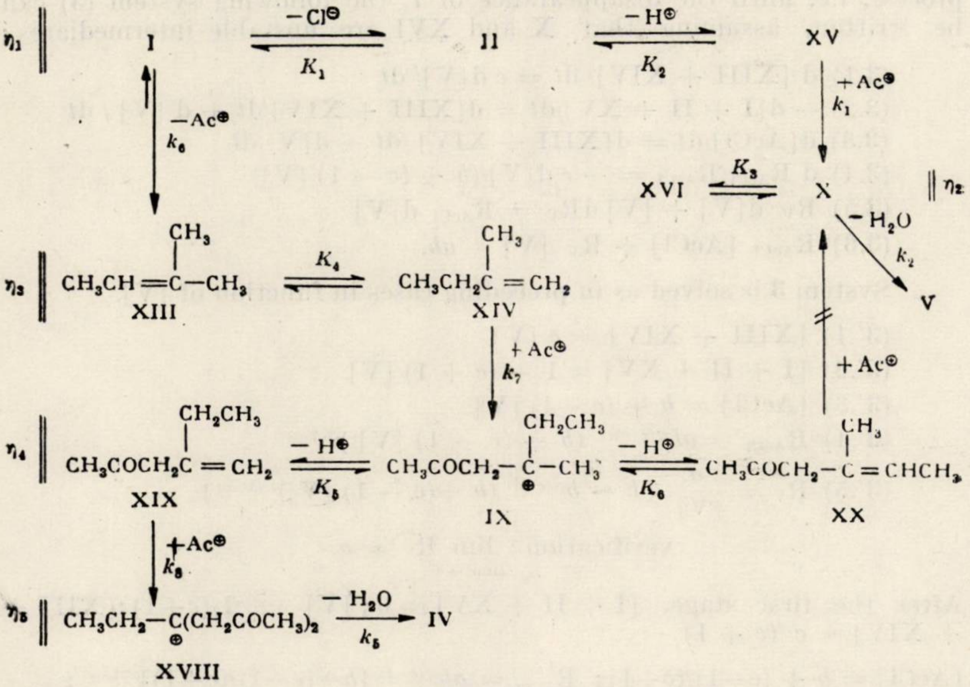
$$\mathrm{R}''_{\mathrm{V}} = a\,\frac{c + 1}{2c + 1}\,[b - b^{-c/(c+1)}\,(b - 1)^{(2c+1)/(c+1)}].$$

Numerically : $\mathrm{R}''_{\mathrm{AcCl}} = 0.599\,a$ ; $\mathrm{R}''_{\mathrm{V}} = 0.806\,a$ ; $\mathrm{R}''_{\mathrm{IV,\,final,\,min.}} = 1.612\ a.$
Verification of numerical values by means of equation (2.7) :

$$2.002\,a \simeq 2\,a.$$

Hence in this approximation, the possible specific activities for $R_{IV}''$ range from 1.612*a* to 2*a*, with the more probable range 1.612*a* to 1.707*a*.

(iii) Deacylation-diacylation. The following scheme is considered :



η1
I
−Cl⊖
K1
II
−H⊕
K2
XV
+Ac⊕
k1
−Ac⊕
k6
XVI
K3
X
η2
−H2O
k2
V
η3
CH3
CH3CH=C−CH3
XIII
K4
CH3
CH3CH2C=CH2
XIV
+Ac⊕
k7
+Ac⊕
η4
CH2CH3
CH3COCH2C=CH2
XIX
−H⊕
K5
CH2CH3
CH3COCH2−C−CH3
⊕
IX
−H⊕
K6
CH3
CH3COCH2−C=CHCH3
XX
+Ac⊕
k8
η5
CH3CH2−C(CH2COCH3)2
⊕
XVIII
−H2O
k5
IV

Chart 2

The following observations may be made relatively to this scheme.

1) Rate constant $k_5$ does not influence $R_{IV}'''$.

2) The conversion XX→X is excluded, because 2-methylbutene (XIII + XIV) yields on diacetylation practically only IV.[1]

3) The deacylation was shown in chart 2 to take place in the chloroketone I. The same equations are obtained if one assumes deacylation to take place in cation II.

4) The values of equilibrium and rate constants are not known ; the only data that were found in the literature refer to $K_4$[9]; by extrapolation to 20° of this plot log $K_4$ *versus* $1/T$ one finds that at this temperature the equilibrium concentration of XI is ca.8%. A numerical solution being impossible as in the foregoing case, we shall look for the range of variation of the specific activity $R_{IV}'''$.

The highest value for $R_{IV}'''$ is obtained when $k_6 \ll k_7 \simeq k_8$. By applying the steady state method one obtains again system 2 leading to $R_{IV,\,max}''' = 1.612a$.

---

[9] R. H. Ewell and P. E. Hardy, *J. Amer. Chem. Soc.*, **63**, 3460 (1941).

5) The lowest value for $R'''_{IV}$ is obtained when $k_6 \gg k_7 \simeq k_8$, i.e. when the acylation of **XIV** occurs after the complete disparition of **I** which was converted into V and **XIII**$\rightleftharpoons$**XIV**. For the first stage of the process, i.e. until the disappearance of I, the following system (**3**) can be written, assuming that **X** and **XVI** are unstable intermediates:

$$(3.1)\ \mathrm{d}\,[\mathrm{XIII}+\mathrm{XIV}]/\,\mathrm{d}t = c\,\mathrm{d}[\mathrm{V}]/\,\mathrm{d}t$$

$$(3.2)\ -\mathrm{d}[\mathrm{I}+\mathrm{II}+\mathrm{XV}]/\mathrm{d}t = \mathrm{d}[\mathrm{XIII}+\mathrm{XIV}]/\mathrm{d}t + \mathrm{d}\,[\mathrm{V}]\,/\,\mathrm{d}t$$

$$(3.3)\ \mathrm{d}[\mathrm{AcCl}]/\mathrm{d}t = \mathrm{d}[\mathrm{XIII}+\mathrm{XIV}]\,/\mathrm{d}t - \mathrm{d}[\mathrm{V}]/\mathrm{d}t$$

$$(3.4)\ \mathrm{d}\,R'''_{\mathrm{AcCl}}/R'''_{\mathrm{AcCl}} = -\,c\,\mathrm{d}[\mathrm{V}]/(b+(c-1)\,[\mathrm{V}])$$

$$(3.5)\ R'''_{\mathrm{V}}\ \mathrm{d}[\mathrm{V}] + [\mathrm{V}]\,\mathrm{d}R'''_{\mathrm{V}} = R'''_{\mathrm{AcCl}}\ \mathrm{d}[\mathrm{V}]$$

$$(3.6)\ R'''_{\mathrm{AcCl}}\ [\mathrm{AcCl}] + R'''_{\mathrm{V}}\ [\mathrm{V}] = ab.$$

System **3** is solved as in preceding cases in function of [V].

$$(3'.1)\ [\mathrm{XIII}+\mathrm{XIV}] = c\,[\mathrm{V}]$$

$$(3'.2)\ [\mathrm{I}+\mathrm{II}+\mathrm{XV}] = 1-(c+1)\,[\mathrm{V}]$$

$$(3'.3)\ [\mathrm{AcCl}] = b+(c-1)\,[\mathrm{V}]$$

$$(3'.4)\ R'''_{\mathrm{AcCl}} = ab^{c/(c-1)}\ (b+(c-1)\,[\mathrm{V}]\,)^{c/(1-c)}$$

$$(3'.5)\ R'''_{\mathrm{V}} = \frac{a}{[\mathrm{V}]}\,\{b - b^{c/(c-1)}\,(b+(c-1)\,[\mathrm{V}])^{1/(1-c)}\}$$

$$\text{verification : } \lim_{\text{time}\to 0} R'''_{\mathrm{V}} = a.$$

After the first stage, $[\mathrm{I}+\mathrm{II}+\mathrm{XV}] = 0$; $[\mathrm{V}] = 1/(c+1)$; $[\mathrm{XIII}+\mathrm{XIV}] = c\,/(c+1)$

$[\mathrm{AcCl}] = b+(c-1)/(c+1)$; $R'''_{\mathrm{AcCl}} = ab^{c/(c-1)}\,[b+(c-1)/(c+1)]^{c/(1-c)}$;
$R'''_{\mathrm{V}} = a\,(c+1)\,\{b - b^{c/(c-1)}\,[b+(c-1)/(c+1)]^{\,1/(1-c)}\}$.
Numerically: $R'''_{\mathrm{V}} = 0.922a$; $R'''_{\mathrm{AcCl}} = 0.719\ a$.
Evidently, after the second stage of the process (**XIII**+**XVI**→**IV**) $R'''_{\mathrm{IV}} = 2R'''_{\mathrm{AcCl}}$; numerically, $R'''_{\mathrm{IV,\ min,\ final}} = 1.438a$.

The numerical value of $c$ was determined [8] for a larger excess of acetyl chloride ($b$ = ca.17) than in the case of labelled acetyl chloride ($b = 2$).[7] One can safely assume that in the latter case the $c$ value is not much different from the value employed, and it is plausible that it should be a little higher. One can observe that for both mechanisms (ii) and (iii), an increase of the ratio [IV]/ [V], i.e. of $c$, leads to a decrease of $R_{\mathrm{IV}}$. For $c\to\infty$ (i.e. exclusive formation of IV) one finds for triacylation from system **1**, $R''_{\mathrm{IV,\ max}} = a\,[1+(b-1)\,(1-e^{1/(1-b)})] = 1.634a$ and from system **2**, $R''_{\mathrm{IV,\ min}} = a\,(2-1/b) = 1.50a$; for deacylation, from system **3**, $R'''_{\mathrm{IV,\ min}} = 2ab/(b+1) = 1.33a$, while $R'''_{\mathrm{IV\ max}}$ is equal to $R''_{\mathrm{IV,\ min}}$.

*IIB2. Second approximation (including yields)*: the chloroketone I is converted into pyrylium salts in a smaller yield than 100% as considered in the first approximation, namely ca. 50%.

For both mechanisms (ii) and (iii) the yields noted on charts 1 and 2 will be included in the differential equations. Then the effect of the various yields on the value $R_{IV}$ will be studied.

(ii) Triacylation-deacylation. From the foregoing discussion it is seen that mechanism (ii) leads to the highest $R_{IV}$ values, therefore only the case $k_1 \ll k_3 \simeq k_4$ (chart 1 and equation system **2**) giving the lowest $R''_{IV}$ value will be studied. The system of equations is found similarly with system **2**, and its solution gives

$$R''_{IV} = 2a \frac{\eta_3\eta_4 + c}{\eta_1\eta_3\eta_4 + \eta_1(1+\eta_2)c}\left[b - b^{-\frac{\eta_2\eta_3 c}{\eta_3\eta_4 + (1+\eta_2-\eta_2\eta_3)c}} \times \right.$$

$$\left. \times \left(b - \eta_1 - \frac{\eta_1\eta_2(1-\eta_3)c}{\eta_3\eta_4 + c}\right)^{1+\frac{\eta_2\eta_3 c}{\eta_3\eta_4+(1+\eta_2-\eta_2\eta_3)c}}\right].$$

The effect of variation of yields $\eta_1 - \eta_4$ from chart 1 will be studied separately by considering three yields equal to 1 and varying the fourth between 0 and 1. In the case when all four yields are 1 the relation reduces to that obtained in the first approximation for system **2**.

$\eta_1 < 1\ (\eta_2, \eta_3, \eta_4 = 1)$ :

$$R''_{IV} = 2a \frac{c+1}{\eta_1(2c+1)}\left[b - b^{-c/(c+1)}(b-\eta_1)^{(2c+1)/(c+1)}\right].$$

One finds, after removing the indetermination (Hôpital rule)

$$\lim_{\eta_1 \to 0} R''_{IV} = 2a^{*}$$

$$\eta_2 < 1 : R''_{IV} = 2a \frac{c+1}{(1+\eta_2)c+1}\left[b - b^{-\eta_2 c/(c+1)}(b-1)^{[c(1+\eta_2)+1]/(c+1)}\right]$$

$$\lim_{\eta_2 \to 0} R''_{IV} = 2a$$

$$\eta_3 < 1 : R''_{IV} = 2a \frac{c+\eta_3}{2c+\eta_3}\left[b - b^{-\eta_3 c/[\eta_3+(2-\eta_3)c]}\left(b - 1 - \right.\right.$$

$$\left.\left. - \frac{c(1-\eta_3)}{c+\eta_3}\right)^{(\eta_3+2c)/[\eta_3+(2-\eta_3)c]}\right]$$

$$\lim_{\eta_3 \to 0} R''_{IV} = 2a$$

$$\eta_4 < 1 : R''_{IV} = 2a \frac{c+\eta_4}{2c+\eta_4}\left[b - b^{-c/(c+\eta_4)}(b-1)^{(2c+\eta_4)/(c+\eta_4)}\right]$$

---

* In all cases the extreme values (and in a few cases several intermediate values) for $R_{IV} = f(\eta_i)$ were calculated; the function $R_{IV} = f(\eta_i)$ is always monotonous, since $\partial R_{IV}/\partial\eta_i$ does not change its sign for $0 \leqslant \eta_i \leqslant 1$.

$$\lim_{\eta_4 \to 0} R''_{IV} = a(2b-1)/b \text{ ; numerically : } 1.500a$$

$$\eta_4 = 0.3 : R''_{IV} = 1.546a$$

$$\eta_4 = 0.5 : R''_{IV} = 1.566a$$

$$\eta_4 = 0.7 : R''_{IV} = 1.586a$$

(iii) Deacylation-diacylation (chart 2). Only the case $k_6 \gg k_7 \simeq k_8$ will be analysed because, as shown for *IIB1*, the opposite assumption ($k_6 \ll k_7 \simeq k_8$, giving maximum $R'''_{IV}$ values) leads to the same system as in hypothesis (ii) which gave minimum $R''_{IV}$ values.

From the system of equations written analogously to system **3**, only the concentrations can be calculated ; specific activities ($R'''_{AcCl}$, $R'''_{V}$, $R'''_{IV}$ ) can be expressed only as functions of unknown rate and equilibrium constants. An approximate solution was obtained for the "static" system in two alternatives.

*Alternative 1.* The pyrylium salt V is formed with a specifice activity $a$, then the remaining I is deacylated to olefins XIII + XIV leading to an isotopic dilution of AcCl. The approximation gives minimum values for $R'''_{IV}$ :

$$R'''_{IV} = 2a - 2a\, c\eta_1\eta_2/[b(\eta_2 c + \eta_3\eta_4\eta_5) + \eta_1(\eta_2 c - \eta_3\eta_4\eta_5)].$$

The influence of the five yields will be studied separately. In the case when all five $\eta$ are 1, $R_{IV} = 1.41a$ as found for the static case involving the ratio $c$.

$$\eta_1 < 1 : R'''_{IV} = 2a - 2a\, c\, \eta_1/[b\,(c+1) + \eta_1\,(c-1)]$$

$$\lim_{\eta_1 \to 0} R'''_{IV} = 2a$$

$$\eta_2 < 1 : R'''_{IV} = 2a - 2a\, c\, \eta_2/[b(\eta_2\, c + 1) + \eta_2\, c - 1]$$

$$\lim_{\eta_2 \to 0} R'''_{IV} = 2a$$

$$\eta_3 < 1 : R'''_{IV} = 2a - 2ac/[b\,(c + \eta_3) + c - \eta_3]$$

$$\lim_{\eta_3 \to 0} R'''_{IV} = 2ab/(b+1) \text{, numerically : } 1.333a$$

$$\eta_3 = 0.3 : R'''_{IV} = 1.356a$$

$$\eta_3 = 0.5 : R'''_{IV} = 1.370a$$

$$\eta_3 = 0.7 : R'''_{IV} = 1.384a.$$

Yields $\eta_4$ and $\eta_5$ influence $R_{IV}$ just as $\eta_3$ does.

*Alternative 2.* Chloroketone I is partly deacylated to XIII $\boxed{+}$ XIV, then the isotopically diluted AcCl acylates the remaining I. The approximation gives maximum values for $R'''_{IV}$ in the assumption that $k_6 \gg k_7 \simeq k_8$.

$$R'''_{IV} = 2ab/[b + \eta_1\eta_2 c/(\eta_2 c + \eta_3\eta_4\eta_5)]$$

When all five yields are 1, $R'''_{IV} = 1.46a$, a value differing somewhat from $1.41a$ found in the first alternative.

$$\eta_1 < 1 : R'''_{IV} = 2ab\ (c + 1)/[b\ (c + 1) + \eta_1 c]$$

$$\lim_{\eta_1 \to 0} R'''_{IV} = 2a$$

$$\eta_2 < 1 : R'''_{IV} = 2ab\ (\eta_2\, c + 1)/[b + \eta_2\, c\ (b + 1)]$$

$$\lim_{\eta_2 \to 0} R'''_{IV} = 2a$$

$$\eta_3 < 1 : R'''_{IV} = 2ab\ (c + \eta_3)/[\eta_3 b + c\ (b + 1)]$$

$$\lim_{\eta_3 \to 0} R'''_{IV} = 2ab/(b + 1) \text{ numerically} : 1.333a$$

$$\eta_3 = 0.3 : R'''_{IV} = 1.377a$$

$$\eta_3 = 0.5 : R'''_{IV} = 1.403a$$

$$\eta_3 = 0.7 : R'''_{IV} = 1.427a$$

Yields $\eta_4$ and $\eta_5$ influence $R'''_{IV}$ exactly as $\eta_3$.

*IIB3. Third approximation.* In the preceding discussions it was assumed that the reaction

$$\overset{*}{A}cCl + AcOH \xrightleftharpoons{AlCl_3} AcCl + \overset{*}{A}cOH$$

is very rapid. In order to estimate the errors introduced by this assumption, the present approximation admits that the isotopic equilibration of AcCl and AcOH is much slower than all reactions involved in charts 1 and 2.

(ii) Triacylation-deacylation. The expression for $R''_{IV}$ obtained in the second IIB2 approximation becomes

$$R''_{IV} = 2a\frac{\eta_3\eta_4 + c}{M\,\eta_1}\left[b - b^{-\frac{\eta_2\eta_3 c}{M - \eta_2\eta_3 c}}\left(b - \eta_1 - \eta_1\eta_2\frac{\eta_3\eta_4 + (1 - \eta_3 + \eta_3\eta_4)\,c}{\eta_3\,\eta_4 + c}\right)^{1 + \frac{\eta_2\eta_3 c}{M - \eta_2\eta_3 c}}\right]$$

with $M = (1 + \eta_2 + \eta_2\eta_3\eta_4)\,c + \eta_3\eta_4(1 + \eta_2)$.

Only the case which has given in *IIB2* (ii) the lowest $R''_{IV}$ value will be discussed

$$\eta_4 < 1 : R''_{IV} = 2a \frac{c + \eta_4}{(2+\eta_4)c + 2\eta_4} \left[ b - b^{-\frac{c}{(1+\eta_4)c+2\eta_4}} \left( b - 1 - \frac{(c+1)\eta_4}{c+\eta_4} \right)^{1+\frac{c}{(1+\eta_4)c+2\eta_4}} \right]$$

$$\lim_{\eta_4 \to 0} R''_{IV} = a(2b-1)/b \text{; numerically } : 1.500\ a$$

$$\eta_4 = 0.3 : R''_{IV} = 1.496a$$

$$\eta_4 = 0.5 : R''_{IV} = 1.492a$$

$$\eta_4 = 0.7 : R''_{IV} = 1.487a$$

$$\eta_4 = 1 : R''_{IV} = 1.460a$$

(iii) Deacylation-diacylation. *Alternative 1.* By an approach similar to *IIB2* (iii) leading to the lowest values for $R_{IV}$, one obtains :

$$R'''_{IV} = 2a \left[ b - \eta_1 (1 + \eta_2) + \frac{(1+\eta_2)\eta_1\eta_2 c}{\eta_2 c + \eta_3\eta_4\eta_5} \right] \Big/ \left[ b - \eta_1(1+\eta_2) + \frac{(2+\eta_2)\eta_1\eta_2 c}{\eta_2 c + \eta_3\eta_4\eta_5} \right]$$

$$\eta_1 < 1 : R'''_{IV} = 2a\ [b - 2\eta_1 + 2\eta_1 c/(c+1)]/[b - 2\eta_1 + 3\eta_1 c/(c+1)]$$

$$\lim_{\eta_1 \to 0} R'''_{IV} = 2a$$

$$\eta_1 = 1 : R'''_{IV} = 2a\,[b - 2 + 2c/(c+1)]/[b - 2 + 3c/(c+1)]$$

numerically : $1.33a$

$$\eta_2 < 1 : R'''_{IV} = 2a\ [b - (1+\eta_2) + \eta_2(1+\eta_2)\,c/(\eta_2 c + 1)]/[b - (1+\eta_2) + \eta_2(2+\eta_2)\,c/(\eta_2 c + 1)]$$

$$\lim_{\eta_2 \to 0} R'''_{IV} = 2a$$

$$\eta_3 < 1 : R'''_{IV} = 2a[b - 2 + 2c/(c+\eta_3)]/[b - 2 + 3c/(c+\eta_3)]$$

numerically $R'''_{IV} = 1.33a$, independent of $\eta_3$ because $b = 2$.

Yields $\eta_4$ and $\eta_5$ exert the same influence on $R_{IV}$ as $\eta_3$.

*Alternative 2.* By the approach giving maximum values for $R'''_{IV}$ in the assumption $k_6 \gg k_7 \simeq k_8$ one obtains

$$R'''_{IV} = 2ab/[b + \eta_1\eta_2 c/(\eta_2 c + \eta_3\eta_4\eta_5)]$$

$$\eta_1 < 1 : R'''_{IV} = 2ab/[b + \eta_1 c/(c+1)]$$

$$\lim_{\eta_1 \to 0} R'''_{IV} = 2a$$

$$\eta_1 = 1 : R'''_{IV} = 2ab/[b + c/(c+1)],$$

numerically $R'''_{IV} = 1.46a$, i.e. the same value as that obtained in the *IIB2* approximation for this case.

$$\eta_2 < 1 : R'''_{IV} = 2ab/[b + \eta_2 c/(\eta_2 c + 1)]$$

$$\lim_{\eta_2 \to 0} R'''_{IV} = 2a$$

$$\eta_3 < 1 : R'''_{IV} = 2ab/[b + c/(c + \eta_3)]$$

$$\lim_{\eta_3 \to 0} R'''_{IV} = 2ab/(b + 1), \text{ numerically : } 1.33a.$$

Yields $\eta_4$ and $\eta_5$ exert the same influence on $R'''_{IV}$ as $\eta_3$.

## III. DISCUSSION

From the above calculations one may conclude that in the specified reaction conditions :

(i) The formation of the 4-ethyl-2,6-dimethylpyrylium salt IV from chloroketone I by intramolecular rearrangement of cation II to cation IX, would give $R_{IV} = a$, independent of the excess $b$ of acetyl chloride, of yields, etc.

(ii) The mechanism involving triacylation products of 2-methyl-2-butene (XI or XII) would give $R_{IV}$ values ranging from $1.46a$ (or rather from $1.49\ a$ if the overall yield is considered) to $2a$.

(iii) The mechanism implying that chloroketone I is deacylated to olefins which are then diacylated gives the widest dispersion of possible $R_{IV}$ values, namely the range from $1.33a$ to $2a$.

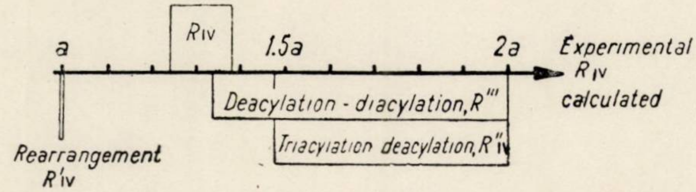

a
R IV
1.5a
2a
Experimental
R IV
calculated
Deacylation - diacylation, R'''
Triacylation deacylation, R''IV
Rearrangement
R'IV

Fig. 1. — Comparison of the experimental result with calculated ranges for the specific activity of the pyrylium salt IV obtained from 1 mole I and 2 moles AcCl of specific activity $a$, in the presence of $AlCl_3$.

By comparing (cf.fig. 1) these calculated values with the experimentally found [7] $R_{IV} = (1.31 \pm 0.07)a$, one may conclude that :

1. The experimental value does not agree with mechanisms (i) and (ii); this is a fortunate situation, because the experimental value was in the lower part of the range permitted for mechanism (iii); should it have been higher than $1.49a$, then no distinction between mechanisms (ii) and (iii) could have been made.

2. The experimental value agrees with mechanism (iii) involving deacylation of the chloroketone, provided that in scheme 2, $k_6 \gg k_7$ (the system is close to the static case) and that yields $\eta_1$ and $\eta_2$ are high.

Revue Roumaine de Chimie, 9, 743—749 (1964)

# ÜBER DIE KATALYTISCHE KONDENSATION VON TETRACHLORKOHLENSTOFF MIT SEKUNDÄREN AROMATISCHEN AMINEN

J. REICHEL, R. VÎLCEANU und W. SCHMIDT

Akademie der RVR, Wissenschaftliche Forschungsstelle
Timişoara,
Abteilung für Organische Chemie
Laboratorium für Farbstoffe und Zwischenprodukte
Bd. Mihai Viteazul Nr. 24

*Eingegangen am 27. Juni 1964*

Unter bestimmten experimentellen Bedingungen kann Tetrachlorkohlenstoff in Gegenwart wasserfreien Aluminiumchlorids oder des Additionskomplexes Aluminiumchlorid-Nitromethan mit sekundären aromatischen Aminen kondensiert werden. Dabei entstehen Triphenylmethanderivate mit guten Ausbeuten. So kann der Farbstoff Diphenylaminblau (C.I. 42760) nach der beschriebenen Methode mit Ausbeuten bis zu 95% erhalten werden.

Neben allgemein anwendbaren Methoden zur Synthese von Triarylmethanfarbstoffen, wie die Kondensation von aromatischen Aldehyden oder von Benzophenonderivaten mit aromatischen Aminen, sind auch Versuche bekannt, solche Farbstoffe durch die Kondensation von aromatischen Aminen oder Hydroxyderivaten mit einer einfachen aliphatischen Verbindung, wie Formaldehyd, Phosgen, Oxalsäure u.a. zu erhalten. Dabei soll die aliphatische Verbindung das zentrale Kohlenstoffatom liefern.

Solche Methoden erwiesen sich jedoch nur in einzelnen Fällen als anwendbar und die dabei erzielten geringen Ausbeuten stehen einer technischen Anwendung hindernd entgegen.

Auch gegenwärtig wird noch an der Verbesserung dieser formal einfachsten Synthesen in der Triphenylmethanreihe gearbeitet. So wurde versucht, die Ausbeuten bei der Kondensation von Diphenylamin mit Oxalsäure durch Zugabe von Chromtrioxyd zu erhöhen [1] oder ein trisulfoniertes Diphenylaminblau (C.I. 42680) duch die Kondensation von Diphenylaminsulfonsäure mit Formaldehyd und nachfolgender

---

[1] R. Asaoka und T. Sekiguchi, *Reports Govt. Chem. Ind. Res. Inst., Tokyo*, 53, 179 (1958); *Chem. Zentr.*, 1961, 7758.

Oxydation mit Natriumchlorat herzustellen.[2] Über die industrielle Anwendbarkeit dieser Methoden sind zur Zeit noch keine Angaben bekannt.

Tetrachlorkohlenstoff ist eine andere einfache Verbindung, deren Kondensation mit geeigneten Reaktionspartnern ebenfalls zu Verbindungen der Triarylmethanreihe führen sollte. Tatsächlich kann das Triphenylcarbinol aus Tetrachlorkohlenstoff und Benzol durch eine Friedel-Crafts-Synthese dargestellt werden. Einzelne Derivate des Triphenylcarbinols sind auf demselben Weg erhältlich. Die Schwierigkeiten, die sich bei Friedel-Crafts-Synthesen ergeben, wenn aromatische Amine oder Hydroxyderivate als Reaktionspartner auftreten, sind allgemein bekannt und das Problem, für solche Fälle die günstigsten Reaktionsbedingungen festzulegen, konnte nur allmählich gelöst werden.

In 1892 patentierte K.Heumann[3] die Darstellung basischer Triphenylmethanfarbstoffe durch die Kondensation von Tetrachlorkohlenstoff mit einigen tertiären aromatischen Aminen, wie Methyldiphenylamin, Dimethyl- und Diäthylanilin, in Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlorid. Unter den im Patent angegebenen Bedingungen können jedoch keine zufriedenstellenden Konversionen erzielt werden, so daß diese auf den ersten Blick so einfache Darstellungsweise mit anderen komplizierteren Methoden, die aber höhere Ausbeuten gewährleisten, bei der technischen Anwendung nicht konkurrieren konnte.

Auch spätere Untersuchungen[4] brachten keine wesentlichen Verbesserungen der Methode.

In den letzten Jahren führte das steigende Interesse an zum Färben von Polyacrylonitrilfasern geeigneten basischen Triphenylmethanfarbstoffen zur Ausarbeitung einer neuen industriell verwertbaren Synthese dieser Farbstoffe.[5] In der ersten Phase wird Benzotrichlorid (oder sein *p*-Chlorderivat) mit Chlorbenzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid umgesetzt. Das erhaltene Di- oder Trichlortriphenylcarbinol reagiert anschließend in einer zweiten Phase mit Ammoniak, mit primären oder sekundären Aminen, gegebenenfalls in Gegenwart von Kupfer als Katalysator und meist unter Druck, wobei die Farbstoffe entstehen.

In der vorliegenden Arbeit, wird eine neue Methode zur Darstellung von Verbindungen der Triarylmethanreihe durch Kondensation sekundärer aromatischer und heterocyclischer Amine mit Tetrachlorkohlenstoff in Gegenwart von Aluminiumchlorid beschrieben.[6, 7] Diese Methode bedeutet eine wesentliche Vereinfachung im Vergleich zu der oben erwähnten Synthese, denn sie ermöglicht den unmittelbaren Einsatz von aromatischen Aminen in der Kondensationsreaktion, wodurch der Umweg über die Halogenderivate vermieden wird. Kürzere Reaktionszeiten, eine geringere Anzahl von Operationen, leicht zugängliche Ausgangsstoffe, sowie einfache Reaktionsbedingungen sind weitere Vorteile der Methode. Im Vergleich zu den klassischen Synthesen werden wesentlich höhere Ausbeuten erzielt.

---

[2] C. L. Chang, Y. Yin und S. H. Li, nach *J. Soc. Dyers and Colourists*, **78**, 463 (1962).

[3] K. Heumann (an BASF), D.R.P. 66.511 (1892); *Frdl.*, **3**, 102.

[4] H. E. Fierz und H. Koechlin, *Helv. Chim. Acta*, **1**, 218 (1918).

[5] F. Quint und G. Schäfer (an Farbwerke Hoechst), D.A.S. 1.036.242 und 1.046.599; *Chem. Zentr.*, **1959**, 1938, 13.320. Ciba, B.P. 800.857; *J. Soc. Dyers and Colourists*, **74**, 876 (1958). Ciba, Belg. P. 535.718; *Chem. Zentr.*, **1960**, 15.525.

[6] W. Schmidt, R. Vîlceanu und J. Reichel (an MIPC), Rum. P. 42.085 (1962) und F.P. 1.323.459 (1913).

[7] W. Schmidt, R. Vîlceanu und J. Reichel, Rum. Patentanmeldung Nr. 43.040 (1959).

### 1. KONDENSATION VON DIPHENYLAMIN MIT TETRACHLORKOHLENSTOFF IN GEGENWART VON ALUMINIUMCHLORID

Diphenylaminblau (C.I. 42760) und die verschiedenen Anilinblaumarken (C.I. 42775) sind Zwischenprodukte bei der Synthese leicht löslicher blauer Tintenfarbstoffe, sowie der verschiedenen, auch heute noch wichtigen Alkaliblau- und Reflexblaumarken.

Die klassische Synthese des Diphenylaminblaus, durch Phenylierung des Pararosanilins mit überschüssigem Anilin, hat den wesentlichen Nachteil geringer Ausbeuten, was besonders auf die zahlreichen Nebenreaktionen in der Fuchsinschmelze zurückzuführen ist, so daß die Gesamtausbeuten kaum über 30% liegen. Dazu kommen noch die Schwierigkeiten bei der Verwertung der bei der Fuchsinschmelze in großen Mengen entstehenden Nebenprodukte und bei der Verarbeitung der Schmelze.

Diphenylaminblau wird nach unserem Vorschlag in ausgezeichneten Ausbeuten bei der Kondensation von Diphenylamin mit Tetrachlorkohlenstoff in Gegenwart von Aluminiumchlorid erhalten.[7] Die Reaktion verläuft in einem inerten hochsiedenden Lösungsmittel (*o*-Dichlorbenzol, Trichlorbenzol), das nach Beendigung der Reaktion zurückgewonnen werden kann. Die Wahl des Lösungsmittels ist wesentlich für das Gelingen der Reaktion. Besonders Trichlorbenzol erwies sich als sehr geeignet, *o*-Dichlorbenzol ist bei höheren Temperaturen nicht genügend inert gegen Aluminiumchlorid. In Nitrobenzol findet keine Reaktion statt. Im Verlaufe einer Operation reagieren nur 60—75% des eingesetzten Diphenylamins, der Rest kann aus dem Reaktionsgemisch durch Extraktion mit einem geeigneten Lösungsmittel wiedergewonnen werden und ist für weitere Operationen verwendbar. Es werden Ausbeuten von 90—95%, auf umgesetztes Diphenylamin bezogen, erzielt.

Besondere Beachtung erfordert die genaue Festlegung des Molverhältnisses der Reaktionsteilnehmer. Die besten Ergebnisse werden bei einem Molverhältnis Diphenylamin /Tetrachlorkohlenstoff/ Aluminiumchlorid von 3/1,25/2,5—2,8 erzielt. Bei Anwendung geringerer Mengen von Aluminiumchlorid wird die Reaktionsgeschwindigkeit sehr klein, bei größeren Mengen kommt es zu stürmischen Reaktionen, besonders wenn die Menge des Aluminiumchlorids drei Mol überschreitet.

## 2. KONDENSATION SEKUNDÄRER HETEROCYCLISCHER AMINE MIT TETRACHLORKOHLENSTOFF IN GEGENWART VON ALUMINIUMCHLORID

Von besonderem Interesse ist die Möglichkeit der Anwendung der beschriebenen Synthese auf heterocyclische Reaktionspartner. Dabei sollten Triarylmethanverbindungen mit drei heterocyclischen Kernen im Molekül entstehen. Bei solchen Verbindungen sind die klassischen Synthesen nicht anwendbar oder bereitet die Darstellung der Zwischenprodukte, z.B. die Synthese heterocyclischer Aldehyde, Schwierigkeiten. Bis jetzt konnten heterocyclische Triarylmethanfarbstoffe aus Carbazol durch Schmelzen mit Oxalsäure und aus N-Äthylcarbazol durch Kondensation mit Tetrachlorkohlenstoff hergestellt werden. [8] Die Kondensation von Carbazol gelang nicht. [8] Die bei diesen Synthesen erzielten sehr kleinen Ausbeuten bedeuteten ein großes Hindernis für die Entwicklung dieser Farbstoffe, so daß sie als technisch uninteressant auch kaum studiert wurden.

Anderseits besteht die Tendenz, durch Einführung heterocyclischer Reste in das Molekül der Triarylmethanfarbstoffe, deren Lichtechtheit zu verbessern. Die ersten Vertreter dieses Farbstofftyps waren die Marken Wollechtviolett FB und Wollechtblau FGL der I.G. Farbenindustrie, die vor dem Krieg auf den Markt kamen und die je einen Indolrest neben zwei Benzolresten im Molekül enthalten. Diese Tendenz kann bis in die Gegenwart in Patenten verfolgt werden. [9]

Die hier beschriebene Methode eröffnet auf diesem Gebiet besondere Perspektiven, denn es wird nun möglich sein, unter einfachen Bedingungen und mit guten Ausbeuten, heterocyclische Triarylmethanfarbstoffe aus leicht zugänglichen Derivaten (Aminen) herzustellen.

Zu diesem Zweck werden sekundäre heterocyclische Amine (3 Mol) in einem inerten Lösungsmittel mit Tetrachlorkohlenstoff (1 Mol) in Gegenwart von Aluminiumchlorid (2,5 Mol) kondensiert. Die Reaktion findet zunächst bei 65—75° statt und wird anschließend bei 120—140° zu Ende geführt. Nach der Entfernung des Lösungsmittels durch Wasserdampfdestillation wird unverändert gebliebenes Amin durch Extraktion mit einem geeigneten Lösungsmittel abgetrennt und in weiteren Synthesen verwendet, ohne daß dazu eine besondere Reinigung notwendig wäre.

## 3. KONDENSATIONEN MIT ANDEREN AMINEN

Versuche, die beschriebene Synthese unter den gleichen Bedingungen auch auf Anilin und Acetanilid auszudehnen, führten nicht zu den erwarteten Ergebnissen, d.h. Parafuchsin konnte auf diesem Weg nicht erhalten werden. Auch mit Methylanilin entstehen nur geringe Mengen eines Triphenylmethanfarbstoffes.

---

[8] M. Copisarow, *J. Chem. Soc.*, **117**, 1542 (1920).

[9] W. Seibert (an BASF), D.A.S. 1.033.350; *Chem. Zentr.*, **1959**, 6304.

Anderseits konnte Äthylviolett (C.I. 42600) durch Kondensation von Diäthylanilin (3 Mol) mit Tetrachlorkohlenstoff (1,25 Mol) in Gegenwart von Aluminiumchlorid (2,8 Mol) mit Ausbeuten um 65% bei einer Konversion von 75% dargestellt werden. Dimethylanilin verhielt sich analog.

## 4. KONDENSATION SEKUNDÄRER AROMATISCHER UND HETEROCYCLISCHER AMINE MIT TETRACHLORKOHLENSTOFF IN GEGENWART DES ADDITIONSKOMPLEXES ALUMINIUMCHLORID-NITROMETHAN

Da es bei der ersten Phase der Kondensation der Amine mit Tetrachlorkohlenstoff bei unvorsichtiger Temperaturführung zu stürmischen, nicht kontrollierbaren Reaktionen kommen kann, wurde versucht, Aluminiumchlorid durch den Additionskomplex mit Nitromethan zu ersetzen. Auch in anderen Fällen wurde dabei eine ruhiger verlaufende Reaktion erreicht.[10, 11] Die mäßigende Wirkung des Katalysators trat auch hier in Erscheinung, in manchen Fällen waren aber höhere Temperaturen notwendig.

## EXPERIMENTELLER TEIL

### *Diphenylaminblau*

In 70 cm³ Trichlorbenzol werden 68 g Diphenylamin bei Zimmertemperatur gelöst und 44,8 g Aluminiumchlorid in kleinen Portionen zugegeben. Dabei steigt die Temperatur von 20° auf 50—55° und die anfangs gelblich braune Lösung färbt sich olivgrün und wird zäher. Das Gemisch wird auf 65—70° erhitzt, wobei es wieder dünnflüssig wird, und nun werden vorsichtig 25,8 g Tetrachlorkohlenstoff zugetropft. Die Masse färbt sich blau und ist leicht beweglich. Man rührt eine Stunde bei 70° und steigert dann die Temperatur in 4—5 Stunden auf 138—140°, wo sie 5—6 Stunden bis zur Beendigung der Reaktion gehalten wird. Um 120° beginnt starke Chlorwasserstoffentwicklung; wenn diese aufhört, ist die Reaktion beendet.

Das auf 100° abgekühlte Reaktionsgemisch wird auf Eis und Wasser geschüttet und das Lösungsmittel mit Wasserdampf abdestilliert. Nach Trennung der Schichten erhält man 67 cm³ Trichlorbenzol, das nach Trocknen wieder verwendet werden kann.

Das Rohprodukt, 73 g, ist eine blaue, brüchige Masse mit Bronzeglanz, die leicht zerrieben werden kann.

Das getrocknete Produkt wird zweimal mit je 250 cm³ Benzol (Toluol, Aceton) zur Entfernung des nicht reagierten Diphenylamins extrahiert (eine Stunde in der Hitze).

Die Suspension wird bei 45—50° filtriert und der Rückstand mit Benzol gewaschen, bis die Waschflüssigkeit nur noch schwach rotbraun gefärbt ist. Durch Abdampfen des Benzols

---

[10] R. Vîlceanu, Dissertation, Timişoara, 1963, S. 81.

[11] S. Schmerling, *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 2072 (1948); J. Reichel und R. Vîlceanu, *Rev. Chim. Acad. R.P.R.*, **5**, 75 (1960).

wird 19,5 g Diphenylamin zurückgewonnen, das zu weiteren Kondensationen verwendet werden kann.

Der Filterrückstand, ein blaues bronzeglänzendes Pulver, ist gereinigtes Diphenylaminblau. Ausbeute : 52 g, auf umgesetztes Diphenylamin bezogen : 92,8 %.

### *Kondensation mit Carbazol*

In 120 cm³ *o*-Dichlorbenzol werden 34 g Carbazol gelöst und 22,4 g Aluminiumchlorid zugegeben. Bei 65° werden 13 g Tetrachlorkohlenstoff langsam zugetropft, bei 70—75° 45 Minuten lang gerührt, die Temperatur vorsichtig auf 120° erhöht und 2—3 Stunden so gehalten. Dabei wird Chlorwasserstoff entwickelt und die Masse wird zäher.

Das Reaktionsgemisch wird auf Eis und Wasser geschüttet und das Lösungsmittel abdestilliert (109 cm³ Lösungsmittel werden zurückgewonnen). Der feste Rückstand wird abfiltriert. Aus dem so erhaltenen Rohfarbstoff (36 g) wird das unveränderte Carbazol durch dreimalige Extraktion mit je 200 cm³ Aceton entfernt. Schließlich erhält man 24 g Farbstoff, ein dunkelblaues Pulver, das in konz. Schwefelsäure in der Kälte löslich ist.

### *Äthylviolett*

34 g Aluminiumchlorid und 45 g Diäthylanilin werden mit 100 cm³ *o*-Dichlorbenzol vermischt und bei 60° langsam mit 18 g Tetrachlorkohlenstoff versetzt. Die Temperatur wird nun 90 Minuten bei 75° gehalten, dann vorsichtig auf 130—135° und 14 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Dabei färbt sich die Masse blau.

Das Reaktionsgemisch wird auf Eis und Wasser geschüttet und das Lösungsmittel nach Zugabe von 160 cm³ 40 %iger Natriumhydroxydlösung mit Wasserdampf abdestilliert; 12 cm³ Diäthylanilin werden zurückgewonnen. Nach Filtrieren der rötlich gelben Suspension und Trocknen erhält man 40 g rohe Farbbase. Diese wird in 1500 cm³ Wasser und 24 cm³ konz. Salzsäure in der Wärme gelöst und mit 140 g Natriumchlorid ausgesalzen. Man erhält 21 g Farbstoff (Ausbeute 65 %, auf umgesetztes Diäthylanilin bezogen).

### *Kondensation von Carbazol in Gegenwart des Additionskomplexes Aluminiumchlorid-Nitromethan*

In 120 cm³ *o*-Dichlorbenzol werden 22,4 g Aluminiumchlorid und 11 cm³ Nitromethan suspendiert. Dabei steigt die Temperatur von selbst auf 30° und es entsteht eine gelbbraune Lösung. Unter kräftigem Rühren gibt man 34 g Carbazol zur Lösung, wobei eine leicht bewegliche Suspension entsteht. Dazu werden 13 g Tetrachlorkohlenstoff zugetropft, ohne daß die Temperatur ansteigt. Das Gemisch wird auf 65° erhitzt und zwei Stunden bei dieser Temperatur gehalten, Blaufärbung oder Selbsterwärmung der Masse wurde nicht beobachtet.

Anschließend wird noch zwei Stunden bei 70—75° gerührt und in 30 Minuten auf 100° erhitzt, wo die Blaufärbung der Masse beginnt. Die Temperatur wird nun auf 120° gehoben und 11 Stunden so gehalten. Dann wird wie oben beschrieben aufgearbeitet, wobei 105 cm³ *o*-Dichlorbenzol zurückgewonnen werden.

Der erhaltene Farbstoff, ein dunkelviolettes Pulver, wiegt 19,5 g. Die Absorptionsspektren in abs. Äthanol (neutral und sauer)[10] der beiden Kondensationsprodukte (Kondensation von Carbazol in Gegenwart von Aluminiumchlorid, sowie in Gegenwart des Additionskomplexes Aluminiumchlorid-Nitromethan) sind praktisch identisch. Papierchromatographische Untersuchungen nach Vorschriften in der Literatur[12] auf Papier Whatman Nr. 3, imprägniert mit einer 5%igen äthanolischen Dodecanollösung, ergaben ebenfalls keine wesentlichen Unterschiede für das violette Hauptprodukt der Reaktion.

[12] J. Gasparic und M. Matrka, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 24, 1943 (1959).

Revue Roumaine de Chimie, **9**, 751—756 (1964)

# ÜBER DIE SULFONIERUNG VON 2-METHYLNAPHTHALIN MIT SCHWEFELSÄURE BEI 160°.

J. REICHEL, A. BALINT, A. DEMIAN und W. SCHMIDT

Akademie der RVR, Wissenschaftliche Forschungsstelle, Timişoara Abteilung für organische Chemie, Laboratorium für Farbstoffe und Zwischenprodukte, Bd. M. Viteazul Nr. 24

*Eingegangen am 2. Juni 1964*

Unter den im Titel angegebenen Bedingungen entsteht die 2-Methylnaphthalin-6-sulfonsäure, von der eine Anzahl Derivate dargestellt werden. Die isomere 2-Methylnaphthalin-7-sulfonsäure, in der Literatur als einziges Hauptprodukt beschrieben, konnte nicht nachgewiesen werden. Bei längerer Sulfonierungsdauer entstehen in steigenden Mengen 2-Methylnaphthalin-disulfonsäuren, die bis jetzt in der Literatur nicht erwähnt sind.

## EINLEITUNG

Auf Grund früherer Arbeiten über die Sulfonierung des 2-Methylnaphthalins [1, 2] mit konz. Schwefelsäure wird angenommen,[3] daß dabei hauptsächlich die 2-Methylnaphthalin-8-sulfonsäure (bei 40°), oder die 2-Methylnaphthalin-6-sulfonsäure (bei 95 — 100°), oder die 2-Methylnaphthalin-7-sulfonsäure (bei 160—165°) entsteht. Die Einwirkung von Chlorsulfonsäure in einem inerten organischen Lösungsmittel führt zu einem Gemisch der 2-Methylnapthalin-1- und -8-sulfonsäure, wobei der Anteil der Methylnaphthalin-8-sulfonsäure mit der Temperatur (bis 50°) ansteigt.[4] Andere Sulfonierungsmethoden sind in der Literatur nicht beschrieben und 2-Methylnaphthalin-di- und -polysulfonsäuren sind nicht bekannt.

Vor einiger Zeit konnte nachgewiesen werden,[5] daß das durch die Alkalischmelze der angeblichen 2-Methylnaphthalin-7-sulfonsäure erhält-

---

[1] K. Dziewonski, J. Schoenowna und E. Waldmann, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **58**, 1211 (1925).

[2] R. N. Shreve und J. H. Lux, *Ind. Eng. Chem.*, **35**, 306 (1943).

[3] N. N. Woroshzow, „Bazele sintezei produselor intermediare şi a coloranţilor", Ed. Tehnică, Bukarest, 1954, S. 71 (Übersetzung aus dem Russischen).

[4] V. Vesely und J. Pac, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **2**, 471 (1930).

[5] T. G. Halsall und D. B. Thomas, *J. Chem. Soc.*, **1956**, 2564.

liche Methylnaphthol mit dem durch Ringschluß dargestellten 2-Methyl--7-naphthol nicht identisch ist.

Zur Klärung dieses Widerspruchs wurde die Sulfonierung von 2-Methylnaphthalin mit Schwefelsäure bei 160—165° studiert und mit der Sulfonierung bei 95—100° verglichen.

## SULFONIERUNG BEI 100°

Die Sulfonierung von 2-Methylnaphthalin mit 96%iger Schwefelsäure bei 95 — 100° wurde nach Literaturangaben durchgeführt.[1, 2] Die 2-Methylnaphthalin-6-sulfonsäure bildete sich mit Ausbeuten von über 70% (gereinigtes Produkt) und wurde als Sulfochlorid (F. 97—98°) und als Sulfonamid (F. 212—212,5°, Eutektikum mit Dicyandiamid 183,5°) sichergestellt. Das bisher nicht bekannte und leicht zugängliche S-Benzylthiuroniumsalz der 2-Methylnaphthalin-6-sulfonsäure wurde ebenfalls dargestellt; F. 225—227°, Eutektikum mit Dicyandiamid 177—177,5°.

## SULFONIERUNG BEI 160°

Nach Literaturangaben[2] soll bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf 2-Methylnaphthalin bei 160—165° hauptsächlich die 2-Methyl--naphthalin-7-sulfonsäure entstehen. Mit der Reaktionsdauer soll die Ausbeute ansteigen, bei kurzer Reaktionszeit sollen beträchtliche Mengen an Methylnaphthalin unverändert bleiben. Die Bildung von Di- und Polysulfonsäuren wird nicht einmal bei achtstündiger Reaktionsdauer erwähnt. Diese Angaben konnten in unseren Arbeiten nicht reproduziert werden.

Bei kurzer Reaktionsdauer (45—60 Minuten) konnte durch Aussalzen der wäßrigen Lösung des Reaktionsgemisches eine Monosulfonsäure in 90%iger Ausbeute (Rohprodukt) abgeschieden werden. Die Konzentration der verwendeten Schwefelsäure (93%, 96% und 100%) war ohne merklichen Einfluß. Das Sulfochlorid (F. 96—98° aus Petroläther, 97—98° aus Isooctan), Sulfonamid (F. 211—213° aus abs. Äthanol, Eutektikum mit Dicyandiamid 183,5°) und S-Benzylisothiuroniumsalz (F. 224—226° aus abs. Äthanol, Eutektikum mit Dicyandiamid 175,5°) wurden nach weiter unten beschriebenen Methoden dargestellt, wobei von dem aus wäßrigem Äthanol umkristallisierten Natriumsalz der 2-Methylnaphthalinsulfonsäure ausgegangen wurde.

Die gefundenen Werte entsprechen denen der 2-Methylnaphthalin--6-sulfonsäure. Die Bestimmung von Mischschmelzpunkten an Präparaten, die durch Sulfonierung einerseits bei 95—100° und anderseits bei 160—165° erhalten wurden, ergaben für das Sulfonamid F. 210—211,5°, Eutektikum mit Dicyandiamid 183,5°.

Aus den angeführten Proben ergibt sich die Identität der beiden Substanzen. Die bei 160—165° entstehende Monosulfonsäure ist folglich die 2-Methylnaphthalin-6-sulfonsäure. Ein Vergleich der Schmelzpunkte läßt auf die geringere Reinheit des bei 160—165° erhaltenen Produktes schließen.

Dieselbe Verbindung konnte auch in den Monosulfonsäurefraktionen der Sulfonierungsvarianten mit längerer Dauer nachgewiesen werden. Um vielleicht nicht umgesetzte Anteile an 2-Methylnaphthalin und Sulfone abzutrennen, wurden die mit Wasser verdünnten Reaktionsgemische vor dem Aussalzen mit Benzol ausgezogen. Methylnaphthalin konnte in keiner Fraktion des Benzolextraktes nachgewiesen werden. Aus den nichtflüchtigen Anteilen des Benzolextraktes wurden geringe Mengen einer festen Substanz (höchstens 3% der Gesamtmenge) erhalten, wahrscheinlich ein Gemisch von Sulfonen und Zersetzungsprodukten.

Der Sulfonierungsgrad des Rohproduktes wurde bestimmt durch die Überführung einer Probe in das Sulfochlorid und dessen Hydrolyse (ohne vorherige Reinigung) in einer wäßrigen acetonhaltigen Natriumhydroxydlösung, gefolgt von einer argentometrischen Dosierung des Chlorions. Das gefundene Äquivalentgewicht war 223, woraus für den Gehalt an 2-Methylnaphthalinmonosulfonsäure im Rohprodukt 75,5% berechnet wurden. Zur Kontrolle der Methode wurde das Äquivalentgewicht eines durch mehrfaches Umkristallisieren gereinigten Sulfochlorids zu 242,8 gegen 240,5 (theoretisch) bestimmt.

Zur Bestimmung des Sulfonierungsgrades wurden auch Ionenaustauschmethoden herangezogen.[6, 7] Die Bestimmungen gelingen aber nur in solchen Fällen, in denen die vorliegenden Präparate frei von anorganischen Salzen sind, denn diese beteiligen sich ebenfalls am Ionenaustausch. Bariumsulfonate können verhältnismäßig leicht zu diesem Zweck gereinigt werden, Natriumsulfonate hingegen enthalten meist wechselnde Mengen von anorganischen Salzen.

Ein anderer Nachteil bei der Analyse salzhaltiger Natriumsulfonatpräparate ist der wechselnde Wassergehalt, der durch einfaches Trocknen nicht zu entfernen ist. Thermogravimetrische Studien ergaben, daß es nicht gut möglich ist, ein hinreichend breites konstantes Temperaturminimum festzulegen, denn gleich nach dem Erreichen eines Minimalwerts beginnt das Gewicht wieder zu steigen, wahrscheinlich infolge von Oxydations- und Zersetzungsreakionen.

Bei gereinigten Natriumsulfonaten wurde ein konstantes Temperaturminimum zwischen 120—160° erreicht.

Die Bildung einer bedeutenden Fraktion von aussalzbaren Monosulfonsäuren, in der 2-Methylnaphthalin-6-sulfonsäure als Hauptprodukt nachgewiesen werden kann, tritt auch bei längerer Reaktionsdauer auf (2—8 Stunden). Hierbei entstehen wachsende Mengen von isomeren Sulfonsäuren mit verschiedenen Sulfonierungsgraden. Gleichzeitig kommt es auch zu Zersetzungen, denn die Farbe des Reaktionsgemisches wird bei steigender Reaktionsdauer dünkler.

---

[6] H. Bauer und H. Moll, „Die organische Analyse", 4. Aufl., Akad. Verl. Geest & Portig, Leipzig, S. 401.

[7] R. Neu, *Fette u. Seifen*, **52**, 349 (1950); E. Wiesenberger, *Mikrochemie*, **30**, 176 (1942); T. D. Ionescu, „Schimbători de ioni", Ed. Tehnică, Bukarest, 1961, S. 90 u. 169.

Nach zweistündiger Sulfonierung und nachfolgender Neutralisierung des mit Wasser verdünnten Reaktionsgemisches mit Bariumhydroxyd, konnte aus dem erhaltenen Niederschlag durch Extraktion mit heißem Wasser und Kristallisieren des konzentrierten Extraktes eine Fraktion abgeschieden werden, die fast zu 100% aus Barium-2-methylnaphthalindisulfonat besteht und 35% der Gesamtmenge der isolierten Sulfonate darstellt. Die Bestimmung des Sulfonierungsgrades erfolgte mit Hilfe von Ionenaustauschern. 2-Methylnaphthalin-disulfonsäuren sind bis jetzt in der Literatur nicht erwähnt.

Nach dreistündiger Sulfonierung konnte eine schwerer lösliche Fraktion ausgesalzen werden, die zum größten Teil aus Natrium-2-methylnaphthalinsulfonsäure besteht und beiläufig 35% der Gesamtsulfonatmenge darstellt. Aus dem Filtrat wird durch stufenweises Eindampfen ein kompliziertes Gemisch von Mono- und Disulfonsäuren abgeschieden. Der größte Teil der anorganischen Salze kann durch fraktionierte Kristallisation während der Operation entfernt werden.

Aufsteigende Papierchromatographie von Sulfonierungsgemischen, erhalten durch Sulfonierung bei 160-165° und Extraktion der Sulfone mit Benzol, unter Verwendung von in der Literatur[8] angegebenen Fließmitteln, weist auf die Kompliziertheit des Sulfonierungsgemisches hin. Es konnten mit Sicherheit wenigstens 4 Zonen festgestellt werden, doch scheint noch eine fünfte aufzutreten. Die Identifizierung der Zonen, das systematische Studium solcher Gemische, sowie der isolierten Sulfonate, bildet den Gegenstand einer weiteren Arbeit.

## SCHLUSSFOLGERUNGEN

Bei der Sulfonierung von 2-Methylnaphthalin mit konz. Schwefelsäure bei 95—100° entsteht die 2-Methylnaphthalin-6-sulfonsäure. Für das Sulfonamid dieser Säure wurde F. 212—212,5° (aus abs. Äthanol), statt 208,5—209° nach Literaturangaben,[9] gefunden. Aus S-Benzylisothiuroniumsalz, F. 225—227°, wurde zum ersten Mal hergestellt und wird zur Identifizierung der 2-Methylnaphthalin-6-sulfonsäure empfohlen.

Bei der Sulfonierung des 2-Methylnaphthalins bei 160—165° wurden Ergebnisse erhalten, die zu früheren Angaben im Widerspruch stehen. Das Hauptprodukt der Reaktion war in allen Fällen dieselbe 2-Methylnaphthalin-6-sulfonsäure, die aus dem Sulfonierungsgemisch ausgesalzen und in der Form von Derivaten identifiziert werden konnte. Bei längerer Reaktionsdauer wurde das Auftreten einer leichter löslichen Fraktion in bedeutenden Mengen festgestellt, die als Bariumdisulfonat, oder als Gemisch von Isomeren mit verschiedenen Sulfonierungsgraden durch Eindampfen der Filtrate erhalten werden kann.

---

[8] J. LATINAK, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **25**, 1650 (1960).

[9] H. HALDENWANGER, Inaugural-Dissertation, Hamburg, 1939.

In keiner Variante konnte im benzolischen Extrakt die Anwesenheit von nicht reaktioniertem 2-Methylnaphthalin nachgewiesen werden; die Menge der gebildeten Sulfone blieb in allen Fällen unter 2,5—3 % und verringerte sich bei steigender Reaktionsdauer.

## EXPERIMENTELLER TEIL

Verwendet wurde reines 2-Methylnaphthalin, F.34,1° (Gleichgewicht), erhalten durch Pressen eines angereicherten Produktes in der Wärme (30°)[9].

Alle Schmelzpunkte wurden im Koflerblock „durchgehend" bestimmt.

### *2-Methylnaphthalin-6-sulfonsäure*

Sulfonierung bei 95—100°. Es werden 80 $cm^3$ Schwefelsäure (93—100 %) zu 120 g geschmolzenem 2-Methylnaphthalin getropft. Das Gemisch wird 6—7 Stunden unter ständigem Rühren am kochenden Wasserbad gehalten. Nach Erkalten wird langsam 750 $cm^3$ Wasser zugegeben und bei Zimmertemperatur filtriert. Nach zwei Extraktionen mit je 100 $cm^3$ Benzol wird die wäßrige Lösung erhitzt und mit 700 $cm^3$ Kochsalzlösung (240 g Kochsalz) ausgesalzen. Nach Erkalten wird filtriert und fünfmal mit je 50 $cm^3$ Kochsalzlösung 150 g/l gewaschen. Der Filterkuchen wird mit 140 $cm^3$ Wasser angeschlemmt und mit einer Sodalösung 100 g/l neutralisiert , wobei annähernd 25 $cm^3$ Lösung verbraucht werden, dann wird 80 $cm^3$ Kochsalzlösung 300 g/l hinzugegeben und filtriert. Das Filtrat ist fast farblos. Am Filter wird mit 50 $cm^3$ Kochsalzlösung 80 g/l und schließlich mit 50 $cm^3$ Wasser gewaschen, gepreßt und bei 100° getrocknet. Es werden 140 g farblose Kristalle mit 3,1—8,2 % Feuchtigkeitsgehalt erhalten Zur Reinigung kann das Präparat aus wäßrigem Äthanol in Gegenwart von Aktivkohle umkristallisiert werden. Man erhält so aus 30 g Rohsulfonat und 500 $cm^3$ 80 %igem Äthanol gegen 10 g reines Sulfonat in der Form von silberglänzenden Plättchen.

*Sulfochlorid*, dargestellt durch Erhitzen des trockenen Natriumsulfonats (2 g) mit Thionylchlorid (0,8 g) in Dimethylformamid (4 $cm^3$).[10] Nach Verdünnen mit Wasser, Filtrieren, Waschen und Trocknen wird aus Petroläther oder Isooctan umkristallisiert. Die Reaktion kann auch in Chlorbenzol durchgeführt werden, wobei das Lösungsmittel anschließend im Vakuum abgedampft wird. Aus Bariumsulfonat kann nur schwer ein Sulfochlorid erhalten werden.

*Sulfonamid*, durch Erhitzen des feuchten Sulfochlorids in überschüssigem wäßrigen Ammoniak und wiederholtes Umkristallisieren aus abs. Äthanol.

*S-Benzylisothiuroniumsalz*,[6] durch Vermischen heißer konzentrierter Lösungen von Natriumsulfonat (0,5 g) und S-Benzylisothiuroniumchlorid (0,5 g), Umkristallisieren aus Äthanol, dann drei weitere Umkristallisierungen aus abs. Äthanol. Das Reaktiv wurde nach Literaturangaben[11] aus Thioharnstoff und Benzylchlorid dargestellt und hatte F.150 — 151°.

$C_{19}H_{20}N_2O_3S_2$ (387,4) *Ber.* : N 7.21 %
*Gef.* : N 6.8 und 6.73 %

Sulfonierung bei 160—165°. — Geschmolzenes 2-Methylnaphthalin (20 g) wird mit konz. Schwefelsäure (11 $cm^3$) vermischt, auf 160—165° erhitzt und dort 45 Minuten bis 6

---

[10] H. H. BOSSHARD, R. MORY, M. SCHMID und H. ZOLLINGER, *Helv. Chim. Acta*, 42, 1653 (1959).

Stunden gehalten. Nach geringer Abkühlung wird die Masse auf Eis geschüttet (80 g). Die Farbe der wäßrigen Lösung wird mit steigender Reaktionsdauer zusehends dunkler. Sulfone und eventuell vorhandenes 2-Methylnaphthalin wird mit Benzol bei 35° extrahiert (zweimal je 25 cm$^3$). Aus der wäßrigen Lösung wird die Monosulfonsäure mit 40 g Kochsalz in 80 cm$^3$ Wasser ausgesalzen. Nach Filtrieren, Waschen mit Kochsalzlösung, Pressen und Trocknen wird die Monosulfonsäure mit folgenden Ausbeuten erhalten : 90 % bei einstündiger Sulfonierung, fast 70 % bei zweistündiger und 40 % bei dreistündiger Sulfonierung. Im Filtrat bleibt ein Gemisch von Mono- und Di-sulfonsäuren des 2-Methylnaphthalins zurück.

Der dunkel gefärbte Benzolextrakt gibt bei der Wasserdampfdestillation ein wäßriges und ein benzolisches Destillat und einen festen gelbbraunen nichtflüchtigen Rückstand mit Schmelzintervall 138—180° (z.B. 0,7 g Rückstand von 30 g 2-Methylnaphthalin als Ausgangsprodukt). Nach wiederholten Umkristallisierungen, am besten aus abs. Äthanol, wurde ein schwach rosa gefärbtes Präparat mit F. 180—187° erhalten. Wegen des noch zu breiten Schmelzintervalls wurde auf eine Elementaranalyse verzichtet.

Die Aufarbeitung der wäßrigen Sulfonierungsgemische durch Neutralisierung mit Bariumhydroxyd wurde ebenfalls versucht, doch konnten im Falle der Monosulfonsäuren, wegen deren geringer Löslichkeit, keine guten Ergebnisse erzielt werden, da der größte Teil des Sulfonats im Bariumsulfatniederschlag blieb. Dagegen erwies sich diese Methode zur Abscheidung von Bariumdisulfonaten als geeignet. Diese erhält man durch Extraktion des bei der Neutralisierung mit Bariumhydroxyd erhaltenen Niederschlags mit heißem Wasser und Kristallisieren des Filtrats nach Eindampfen.

## *Bestimmung des Sulfonierungsgrades:*

a) Durch Verseifung der Sulfochloride : Das rohe, bei Zimmertemperatur im Vakuum getrocknete Sulfochlorid wird gewogen, in Aceton und wenig Wasser gelöst und mit wäßriger Natriumhydroxydlösung verkocht. Bis auf einen unbedeutenden Rückstand geht alles in Lösung. In der Lösung wird $Cl^-$ mit einer 0,1 n $AgNO_3$-Lösung in Gegenwart von $CrO_4^{2-}$ titriert.

b) Durch Ionenaustausch : Eine wäßrige Bariumsulfonatlösung wird durch eine Ionenaustauscherkolonne fließen gelassen (Mercks Ionenaustauscher, Kationenaustauscher, stark sauer). Die erhaltene Sulfonsäurelösung wird mit 0,1 n NaOH-Lösung gegen Methylrot titriert.

---

[11] S. Veibel und H. Lillelund, *Bull. Soc. chim. France*, 5, 1153 (1938).

Revue Roumaine de Chimie, 9, 757—777 (1964)

# UNTERSUCHUNGEN ÜBER DEN REAKTIONSMECHANISMUS BEIM MECHANO-CHEMISCHEN ABBAU VON POLYAMIDEN DURCH SCHWINGMAHLUNG

H. GROHN und CLEOPATRA VASILIU-OPREA

Aus dem Institut für Chemie und Technologie der Hochpolymeren der Technischen Hochschule für Chemie „Carl Sikorbaumer" Leuna-Merseburg

*Eingegangen am 29. Juni 1964*

Es wird das Verhalten eines Polycaprolactams während der Schwingmahlung untersucht. Es wurden zwei Versuchsserien durchgeführt, nämlich in absolut trockenem Zustand und in Gegenwart von Wasser, und die Strukturveränderungen verfolgt. In beiden Fällen wird ein gesteigerter mechano-chemischer Abbau des Polymeren bemerkt, der durch viskosimetrische Molekulargewichtsbestimmungen verfolgt wird.

Bei den Proben, die in absolut trockenem Zustande gemahlen wurden, erfolgt der Abbau des Polymers bei den C—C-Bindungen, während bei denen, die im nassen Zustande gemahlen wurden, zu diesem Abbau eine aktivierte mechano-chemische Hydrolyse hinzukommt.

Der radikalische Charakter des Prozesses wird durch Reaktionen der makromolekularen Fragmente, die während einer Schwingmahlung unter NO erhalten wurden, wie auch durch ihre Fähigkeit eine Pfropfpolymerisation zu initiieren, nachgewiesen.

## 1. EINLEITUNG

In zahlreichen Veröffentlichungen ist der Abbau von Hochpolymeren durch mechanische Beanspruchungen im festen, plastisch-elastischen und gelösten Zustande (Walzen, Mahlen, Ultraschalleinwirkung, Rühren, Strömen mit hoher Geschwindigkeit durch Düsen oder Kapillaren, Hochspannungsentladungen, Kryolyse, Quellen usw.) unter Bildung von Makroradikalen oder Makroionen beschrieben worden.

M. Pike und W. F. Watson,[1,2,3,4] R. J. Ceresa[5,6,7] und auch V. A. Kargin, G. L. Slonimski und Mitarbeiter,[8,9,10,11,12,13] A. A. Berlin[14] u.a. haben gezeigt, daß beim Walzen oder Kneten hochelastischer Polymerer, wie natürlicher und synthetischer Kautschuk, lokale mechanische Beanspruchungen der Kettenmoleküle auftreten die zu einer Spaltung von Hauptkettenbindungen unter Bildung von Makroradikalen führen.

Ähnliche Effekte wurden auch bei der Schwingmahlung von natürlichen Hochpolymeren von K. Hess[15] beobachtet, dessen Ergebnisse von H.Grohn und Mitarbeitern[16,17,18,19,20] bestätigt und erweitert wurden. Die bisherigen Untersuchungen haben gezeigt, daß Geschwindigkeit, Grad und Grenze des Schwingmahlabbaus von der chemischen Struktur und dem physikalischen Zustand des Polymeren, vom Medium (Gasphase, Quell- oder Lösungsmittel), in dem der Schwingmahlabbau vorgenommen wird, sowie von den mechanischen Bedingungen der Mahlung (Kugelgröße, Amplitude, Füllverhältnis usw.) abhängen.

Auch die Ultrabeschallung von Lösungen von Hochpolymeren hat eine Herabsetzung ihrer Molekulargewichte unter Bildung von Makroradikalen zur Folge. Zahlreiche Forscher[21,22,23,24,25,26,27,28,29,30] wiesen

---

[1] M. Pike und W. F. Watson, *J. Polymer Sci.*, **9**, 229 (1952).

[2] W. F. Watson, *Makromol. Chemie*, **54**, 240 (1959).

[3] D. J. Angier und W. F. Watson, *J. Polymer. Sci.*, **20**, 235 (1956).

[4] D. J. Angier und W. F. Watson, *J. Polymer. Sci.*, **25**, (1957).

[5] R. J. Ceresa, *IRI Trans.*, **36**, 211 (1960).

[6] R. J. Ceresa, *Trans. Plast. Ind. Lond.*, **28**, 202 (1960).

[7] R. J. Ceresa, *Polymer*, **1**, 477 (1960).

[8] V. A. Kargin und Plate, *Vysokomol. Soedineniya*, **1**, 330 (1959).

[9] G. L. Slonimsky und G. P. Drugova, *Zhur. fiz. Khim.*, **33**, 793 (1959).

[10] G. L. Slonimsky, V. A. Kargin und L. N. Golubenkova, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, **93**, 311 (1953).

[11] G. L. Slonimsky, *Khim. Nauka i Prom.*, **1**, 73 (1959).

[12] G. L. Slonimsky und E. V. Reszova, *Vysokomol. Soedineniya*, **4**, 1571 (1962).

[13] E. V. Reszova, G. L. Slonimsky und V. A. Kargin, *Kautchuk i Resina*, **3**, 27 (1963).

[14] A. A. Berlin, G. S. Petrov und V. F. Prossvirkina, *Nautchno-Isled. rabote vsesoiusnovo Khim. Obshchei Im. D.J. Mendeleeva*, **2**, 522 (1957).

[15] K. Hess, E. Steurer und H. Fromm, *Kolloid-Z.*, **98**, 148, 290 (1942).

[16] H. Grohn, Mechano-chemische Untersuchungen, Habil. Arbeit, Päd. Hochschule Potsdam (1955) J. Polymer Sci., **30**, 551 (1958).

[17] H. Grohn und K. Bischof, *Plaste und Kautschuk*, **6**, 361 (1959).

[18] H. Grohn und K. Bischof, *Plaste und Kautschuk*, **8**, 311 (1961).

[19] H. Grohn und K. Bischof, *Wiss. Zeitschr. d. TH für Chemie Leuna-Merseburg*, **4**, 131 (1961/1962).

[20] H. Grohn und W. Deters, *Faserforschung und Textiltechnik*, **13**, 544 (1962).

[21] A. A. Berlin und V. S. Eltefon, *Vysokomol. Soedineniya*, **1**, 688 (1959).

[22] A. A. Berlin, *Uspekhi Khim.*, **27**, 94 (1958).

[23] A. A. Chapiro, *Ind. des Plastiques Modernes*, **9**, 34 (1957).

[24] K. Edelmann, *Faserforschung und Textiltechnik*, **10**, 407 (1953).

[25] M. A. K. Mostafa, *J. Polymer. Sci.*, **22**, 95 (1956).

[26] H. W. U. Brett und H. H. S. Jellinek, *J. Polymer. Sci.*, 441 (1954).

[27] G. Gooberman, *J. Polymer. Sci.*, **42**, 25 (1960).

[28] G. Gooberman, *J. Polymer. Sci.*, **42**, 35 (1960).

[29] G. Gooberman, *J. Polymer. Sci.*, **47**, 229 (1960).

[30] W. Derich Ovenal, *J. Polymer. Sci.*, **42**, 455 (1960).

nach, daß die Bildung von Makroradikalen nicht — wie im Falle ionisierender Bestrahlung — die Folge chemischer Reaktionen ist, sondern auf rein mechanische Beanspruchungen zurückzuführen ist, die durch kleine, in Resonanz mit den Ultraschallwellen pulsierende Kavitationsbläschen entstehen sollen.

Der mechano-chemische Abbau von Hochpolymeren in Lösung unter intensivem Rühren wurde u.a. von P. Thomas und Mitarbeitern,[31] K. Goto[32] und kürzlich von G. Opitz[33] untersucht. Einige Forscher[34, 35, 36, 37] studierten die Bedingungen des Abbaus beim Strömen von Polymerlösungen durch Kapillaren oder Düsen. Die auf diesem Wege entstehenden Scherkräfte reichen aus, um die Spaltung von Hauptkettenbindungen zu bewirken. Die Verfasser unterstreichen die Bedeutung der Strömungsgeschwindigkeit und des Lösungszustandes des Polymeren für die Größe der Abbaueffekte.

A. A. Berlin und Mitarbeiter[38, 39] haben bewiesen, daß bei kryolytischen Prozessen in wäßrigen Polymerlösungen infolge der Vergrößerung des spezifischen Volumens des Wassers und des gegenseitigen Druckes von Eiskristallen mechanische Kräfte ausreichend hoher Energie auftreten können, um Hauptkettenbindungen des gelösten Polymeren unter Bildung von freien Radikalen zu sprengen.

Auch Polymerlösungen, die elektrischen Entladungen ausgesetzt sind, erleiden einen intensiven radikalischen Abbau.[40, 41]

Die Bildung der aktiven Zentren erklärt sich in diesem Falle dadurch, daß mit einer Kavitationsbildung das plötzliche Auftreten von Druckwellen verbunden ist, die infolge der beschränkten Kompressibilität der Flüssigkeiten die Spaltung chemischer Bindungen hervorrufen können.

Die beim mechano-chemischen Abbau entstehenden Makroradikale wurden entweder durch indirekte Methoden (Reaktionen mit Radikalakzeptoren oder mit Monomeren) oder unmittelbar mit Hilfe der paramagnetischen Resonanz-Absorption bewiesen.

Ausgehend von der Tatsache, daß die Hauptketten von Linearpolymeren Bindungen unterschiedlichen Polarisationsgrades enthalten können, hat man den Schluß gezogen,[2] daß drei mechano-chemische Abbaumechanismen möglich sind : radikalisch, ionisch und radikal-ionisch. Der Mechanismus der Abbauprozesse von Heteropolymeren, insbesondere Polyamiden, ist bisher wenig untersucht worden. N. K. Baramboim[42] studierte den Abbauprozeß eines Polyamids beim kalten Walzen in Anwesenheit von niedermolekularen Verbindungen, wie Resorzin, *o*- und *p*-Oxybenzoesäure, sowie von makromolekularen Verbindungen, wie Polymethacrylsäuremethylester, und stellte fest, daß die beiden Komponenten bei der mechanischen Bearbeitung chemische Bindungen eingehen.

---

[31] P. THOMAS, *Ind. Eng. Chem.* (Ind), **32**, 299 (1940).

[32] K. GOTO und F. HIDEKI, *J. Polymer Sci.*, B. **1**, 505 (1963).

[33] G. OPITZ und H. GROHN, *Plaste und Kautschuk*, **11**, 11 (1964).

[34] A. B. BESTUL und A. BELCHER, *J. Appl. Phys.*, **24**, 1011 (1953).

[35] A. B. BESTUL und A. BELCHER, *J. Appl. Phys.*, **25**, 1069 (1954).

[36] H. GROHN und F. KRAUSE, *Plaste und Kautschuk*, **11**, 2 (1964).

[37] F. KRAUSE und H. GROHN, *Plaste und Kautschuk*, **11**, 6 (1964).

[38] A. A. BERLIN, E. A. PENSKAJA und I. G. VOLKOVA, *IUPAK, Makromolek. Symp. Moskow* (1960).

[39] A. A. BERLIN und E. A. PENSKAJA, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, **110**, 586 (1956).

[40] M. S. AKUTIN, *Trans. Plast. Ind. Lond.*, **28**, 216 (1960).

[41] M. S. AKUTIN, N. I. PARLASHKEVITCH und I. N. KOGAN, *Plast. Massi*, **6**, 30 (1960).

[42] N. K. BARAMBOIM und N. K. SOKOLOVA, *Nautchnje Trudy MTLPI*, **25**, 147 (1963).

S. E. Bressler [43] wies die Bildung von Makroradikalen beim Fräsen von Polycaprolactam durch Untersuchung der paramagnetischen Resonanz-Absorption nach.

## 2. EXPERIMENTELLER TEIL

### 2.1. *Herstellung der Mahlprodukte*

Als Forschungsobjekt diente ein Polycaprolactamgranulat (Miramid des VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht"). Dem Mahlprozeß ging eine Reinigung des Polyamids durch Entfernung des Monomeren und der Oligomeren voraus. Zu diesem Zweck wurde das Polymere 24 Stunden mit heißem Wasser extrahiert, danach in *m*-Kresol gelöst und mit Methanol ausgefällt. Die gegebenenfalls adsorbierten Lösungsmittelreste wurden durch 48stündige Extraktion mit Methanol im Soxhlet entfernt und das gereinigte Produkt schließlich im Vakuum bei 90° getrocknet.

Die Mahlungen wurden in einer Laboratoriumsschwingmühle Typ „Vibratom" (Siebtechnik G.m.b.H. Mülheim/Ruhr) durchgeführt.

Die Mahlgefäße aus V2A-Stahl sind mit Gaszu- und -ableitungsventilen sowie mit einem Doppelmantel versehen, der eine Temperierung der Töpfe ermöglicht.

Alle Mahlungen wurden bei einem Füllverhältnis von 0,42 % mit Stahlkugeln von 16 mm Durchmesser bei einer Amplitude von 1,75 mm und einer Umdrehungszahl von 1420 U/min durchgeführt.

Der Abbau erfolgte unter Argonatmosphäre, nachdem die Luft durch mehrmaliges abwechselndes Evakuieren und Aufdrücken von Argon aus den Mahlgefäßen enfernt worden war.

### 2.2. *Über den Einfluß einiger Faktoren auf den Schwingmahlabbau*

2.2.1. Der Einfluß der Korngröße des Ausgangsmaterials.

Um den Einfluß dieses Faktors auf den Verlauf der Abbaukurve zu untersuchen, wurde das ungesiebte Ausgangsmaterial mit zwei daraus durch Sieben hergestellten Fraktionen verglichen, deren Korngrößen bei 0,05 bis 0,09 mm (1) und 0,40 bis 0,63 mm (2) lagen. Die Mahlungen wurden unter den obengenannten Bedingungen bei 24 bis 96 h Dauer durchgeführt, der Abbau wurde durch viskosimetrische Messungen verfolgt. Die Viskosität des Polyamidausgangsmaterials wurde an 5 Lösungen in *m*-Kresol, deren Konzentrationen zwischen 0,1 bis 0,9 % variierten, bei 20,00 ± 0,002° im Ubbelohde-Viskosimeter mit der Kapillare II gemessen. Die Grenzviskosität $[\eta]$ wurde nach der Methode von G. V. Schulz und F. Blaschke ermittelt [44]:

---

[43] S. E. Bressler, E. N. Kasbekov und E. M. Saminski, *Vysokomol. Soedineniya*, **1**, 1374 (1959).

$$[\eta] = \frac{\eta_{sp/c}}{1 + K_\eta \cdot \eta_{sp}}$$

Für die $K_\eta$-Konstante wurde der Wert 0,2840 gefunden (Literaturwert: 0,28). Aus Bild 1 ist deutlich das unterschiedliche Verhalten der 3 Korngrößenfraktionen beim Schwingmahlabbau zu erkennen. Der größte Abbaueffekt wurde im Falle der feinsten Kornfraktion (1) erhalten.

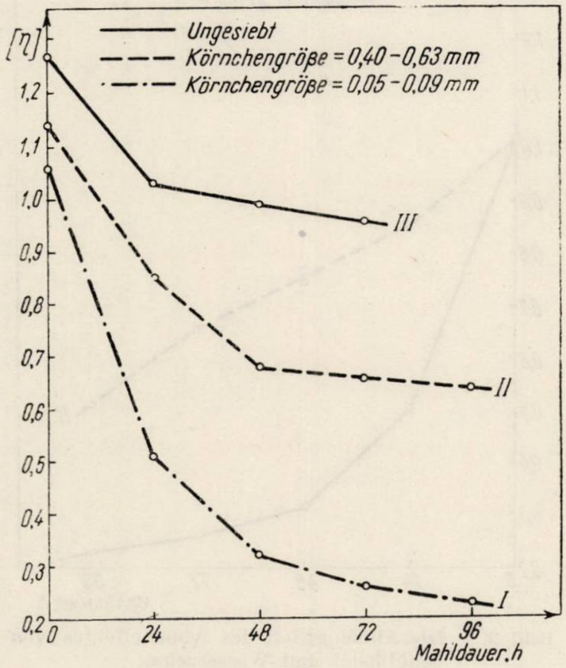


Bild 1. — Die Abhängigkeit des Abbaueffektes von Mahldauer und Körnchengröße.

### 2.2.2. Der Einfluß der Feuchtigkeit.

Zur Untersuchung des Einflusses der Feuchtigkeit auf den Schwingmahlabbau wurden zwei Mahlreihen durchgeführt. Die erste Mahlreihe wurde in absolut trockenem Medium vorgenommen, wobei die Feuchtigkeit sorgfältig durch Trocknung des Materials und des Mahlgerätes (Mahltöpfe und Kugeln) entfernt wurde. Bei der zweiten Mahlreihe wurde zwar das Mahlgut getrocknet, jedoch das Mahlgerät nicht absolut wasserfrei gemacht. Die Auswirkungen der Feuchtigkeit auf den Abbau wurden durch Bestimmung des Molekulargewichts auf viskosimetrischem Wege und mit

---

[44] G. V. Schulz und F. Blaschke, *J. prakt. Chemie*, **158**, 130 (1941).

Hilfe von Endgruppenbestimmungen verfolgt. Das viskosimetrische Molekulargewichtsmittel wurde nach der Gleichung

$$[\eta] = K \cdot M^{\alpha}$$

ermittelt, in der für Polycaprolactamlösungen in *m*-Kresol bei 20° $K \cdot 10^4 = 31{,}5$ und $\alpha = 0{,}623$ eingesetzt wurden.[45]

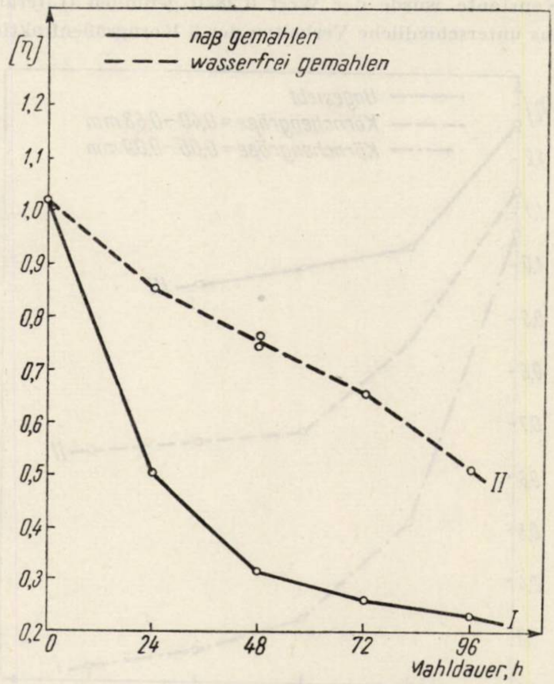


Bild 2. — Die Abhängigkeit des Abbaueffektes von Mahldauer und Wassergehalt.

Die Berechnung des Molekulargewichtsmittels aus der Endgruppenbestimmung erfolgte nach der Formel $M = 200\,000 \,/\, (a + b)$ wobei $a$ und $b$ Äquivalente der Amino- und Karboxylgruppen in $10^6$ g Polymerem sind.[46] Die Mahlungen wurden unter den oben beschriebenen Bedingungen durchgeführt. Als Versuchsmaterial diente die Fraktion mit der Korngröße 0,05—0,09 mm. Aus Tabelle 1 und Bild 2 geht hervor, daß im Falle der Schwingmahlung unter absolut trockenen Bedingungen die erreichten Abbaugrade niedriger liegen als bei nicht absolut trockenem Mahlgut. Die Auswertung ergab, daß bei allen Mahlungen die Grenzviskositätszahlen der im absolut wasserfreien Zustand gemahlenen

---

[45] S. R. Rafikov und S. A. Pavlova, „Metody opredelenja molekul. i polidispersnosti vysokomolekulearnyh soedinenii". Isd. Akademii Nauk SSSR, Moskau, 1963, S. 327.

[46] M. Gordon und Kline, „Analytical Chemistry of Polymers" Part I, Bureau of Standards Washington, 1. Bd., 1962.

Proben höher liegen als bei den entsprechenden Mahlungen in Gegenwart geringer Mengen Feuchtigkeit.

*Tabelle 1*

**Abhängigkeit des Abbaueffektes vom Wassergehalt des Polyamids**

| Mahlproben | Mahldauer h | Temperatur °C | $[\eta]$ | Molekulargewicht $[\eta] = KM^{\alpha}$ |
|---|---|---|---|---|
| Polycaprolactam | ungemahlen | — | 1,0624 | 11422 |
| der Fraktion | 24 | 12 | 0,8568 | 8087 |
| 0,05–0,09 mm | 48 | 12 | 0,7696 | 6807 |
| wasserfrei | 72 | 12 | 0,6581 | 5295 |
| | 96 | 12 | 0,5115 | 3533 |
| Polycaprolactam | ungemahlen | — | 1,0624 | 11422 |
| der Fraktion | 24 | 25 | 0,5005 | 3412 |
| 0,05–0,09 mm | 48 | 25 | 0,3020 | 1516 |
| wasserhaltig | 72 | 25 | 0,2616 | 1204 |
| | 96 | 25 | 0,2312 | 987 |

Gleichzeitig wurden bei den beiden Mahlreihen die Veränderungen der Konzentration der Amino- und Karboxylendgruppen auf potentiometrischem Wege verfolgt. Zu diesem Zweck wurden 3 g Polycaprolactam in 75 ml *m*-Kresol bei Zimmertemperatur gelöst, nach dem Einsetzen der Glaselektroden wurde mit Hilfe eines MV-11-Gerätes die Veränderung des Potentials verfolgt. Als Reagens dienten 0,1 n Lösungen von HCl und KOH. Die Ergebnisse der Messungen (Tabelle 2 und Bild 3) zeigen, daß die im wasserfreien Zustande durchgeführten Schwingmahlungen von einem merklichen Verbrauch der Amino-Endgruppen begleitet sind, die mit fortschreitendem Mahlabbau abnehmen und nach einer Mahldauer von 96 h vollständig verschwinden. Für die Mahlung im wasserhaltigen Zustand möchte man eine analoge Tendenz annehmen; die Meßwerte (Tabelle 3 und Bild 4) zeigen jedoch, daß die Abnahme der Amino-Endgruppen durch die Anwesenheit von Wasser zurückgedrängt wird.

*Tabelle 2*

**Veränderung der Endgruppenäquivalente während der Mahlung im wasserfreien Zustande**

| Mahldauer h | $[\eta]$ | $NH_2$-Gruppen Äquiv. in $10^6$g Polymerem | COOH-Gruppen Äquiv. in $10^6$ g Polymerem | Molekulargewicht | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | $[\eta] = KM^{\alpha}$ | $M = \frac{200\,000}{a + b}$ |
| ungemahlen | 1,0624 | 161,59 | 16,18 | 11422 | 11250 |
| 24 | 0,8568 | 83,61 | 0,00 | 8087 | — |
| 48 | 0,7696 | 51,55 | 0,00 | 6807 | — |
| 72 | 0,6581 | 46,80 | 0,00 | 5295 | — |
| 96 | 0,5114 | 0,00 | 0,00 | 3533 | — |

Aus der vorliegenden Tabelle ist ersichtlich, daß Karboxylgruppen nur im ungemahlenen Zustand anwesend sind und schon nach 24stündiger Schwingmahlung in beiden untersuchten Fällen verschwinden.

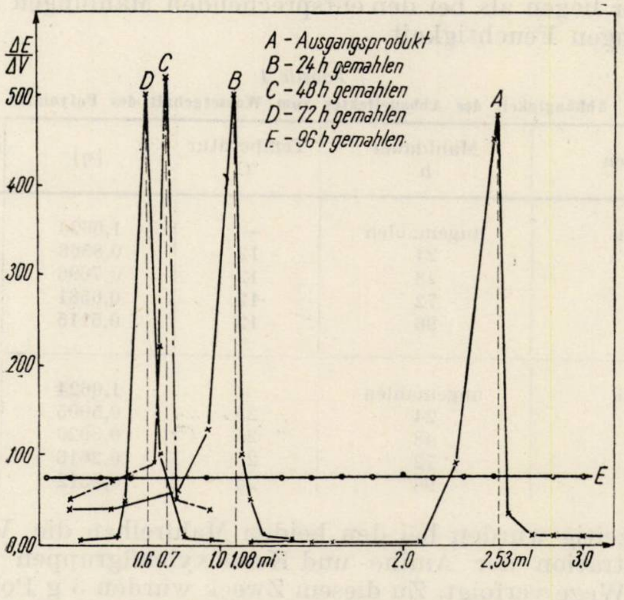


**Bild 3.** — Potentiometrische Titration der Aminoendgruppen in Polyε-caprolactam (in wasserfreiem Zustande).

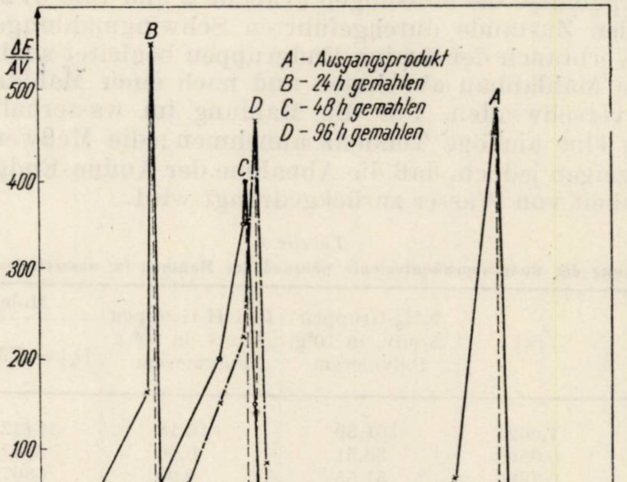


**Bild 4.** — Potentiometrische Titration der Aminoendgruppen in Polyε-caprolactam (in Gegenwart von Wasser).

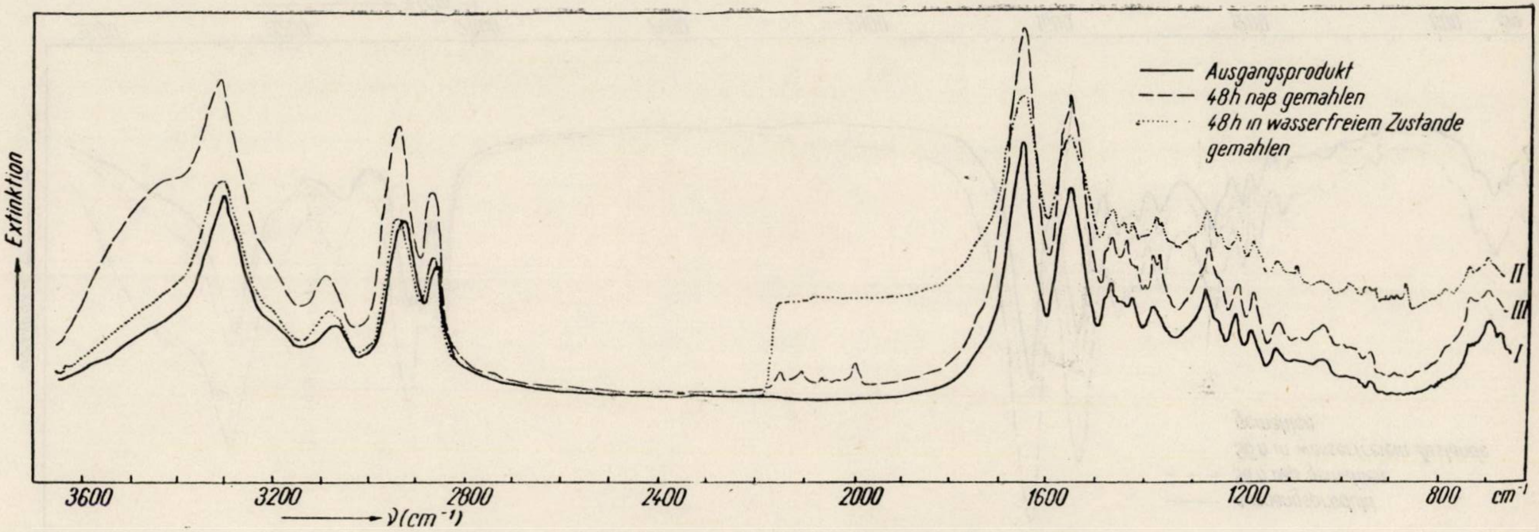


Bild 5. — IR-Spektrum des Polyε-caprolactams 48h gemahlen.

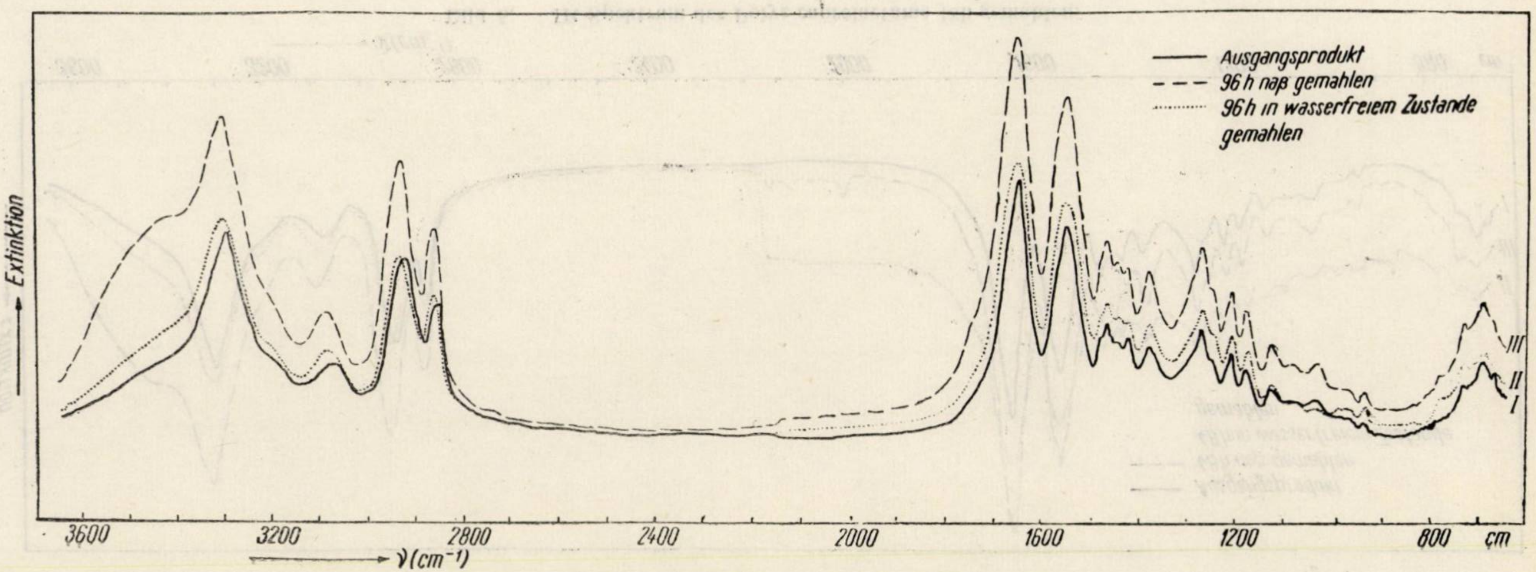


Bild 6. – IR-Spektrum des Polyε-caprolactams 96h gemahlen,

*Tabelle 3*

**Veränderung der Endgruppenäquivalente während der Mahlung im wasserhaltigen Zustande**

| Mahldauer h | $[\eta]$ | $NH_2$-Gruppen Äquiv. in $10^6$ g Polymerem | COOH-Gruppen Äquiv. in $10^6$ g Polymerem | Molekulargewicht | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | $[\eta] = KM^{\alpha}$ | $M = \frac{200\,000}{a+b}$ |
| ungemahlen | 1,0624 | 161,59 | 16,18 | 11422 | 11250 |
| 24 | 0,5005 | 110,20 | 0,00 | 3412 | — |
| 48 | 0,3020 | 100,14 | 0,00 | 1516 | — |
| 72 | — | — | — | — | — |
| 96 | 0,2312 | 95,55 | 0,00 | 987 | — |

Die durch viskosimetrische Molekulargewichtsbestimmungen über den Einfluß der Feuchtigkeit auf den Schwingmahlabbau erhaltenen Ergebnisse wurden durch infrarotspektroskopische Untersuchungen ergänzt. Zu diesem Zweck wurden die IR-Spektren einiger Mahlproben nach verschiedener Mahldauer (Bild 5 : 48 h, Bild 6 : 96 h) mit dem des Ausgangsmaterials verglichen.

Das Hauptmerkmal der Infrarotspektren von Polyamiden sind die folgenden charakteristischen Absorptionsbanden: bei 3090 $cm^{-1}$ die Valenzschwingungen der NH-Gruppe, bei 1640 $cm^{-1}$ (I) die Deformationsschwingungen der COOH-Gruppe und bei 1540 $cm^{-1}$ (II) die Deformationsschwingung der NH-Gruppe.

Die Banden bei 1180, 1210, 1270, 1380, 1470 $cm^{-1}$ kennzeichnen die Schwingungen von CH-, $CH_2$-Bindungen und der Kette in ihrer Gesamtheit. Es zeigt sich, daß die Spektren der Mahlprodukte die Grundelemente des Spektrums des Ausgangsmaterials aufweisen. Es ist jedoch bemerkenswert, daß die den Valenzschwingungen der Polypeptidgruppen entsprechenden Absorptionsbanden bei der Untersuchung absolut gleicher Substanzmengen quantitativ verschiedene Maxima aufweisen. Die Maxima steigen mit wachsendem Abbaugrad, und zwar bei den Mahlungen im wasserhaltigen Zustand stärker als bei denen, die im absolut trockenen Zustand vorgenommen wurden.

2.2.3. Der Einfluß der Temperatur.

Bisher ist der Einfluß der Temperatur auf den mechano-chemischen Abbauprozeß lediglich im Hinblick auf die glasartigen, hochelastischen oder plastischen Zustände der Polymeren in Betracht gezogen worden, die spezifische Mechanismen der Abbauvorgänge zur Folge haben. Für die beabsichtigten mechano-chemischen Modifizierungen des Polyamids durch Schwingmahlung in Gegenwart von gas- oder dampfförmigen Monomeren war es von Interesse, die Abhängigkeit des Abbaugrades im Temperaturbereich zwischen 10 und 40° zu untersuchen.

Schwingmahlungen unter Argon bei einer Dauer von 48 h führten zu den in Bild 7 zusammengestellten Ergebnissen, die in dem untersuchten Bereich nur einen schwachen Temperatureinfluß erkennen lassen. Mit steigender Temperatur nimmt die Grenzviskositätszahl der Mahlprodukte nur wenig zu. Dieser geringe Effekt war vorauszusehen, weil sich die Bruchspannung des Polycaprolactams in dem genannten Temperaturbereich nur wenig erhöht.

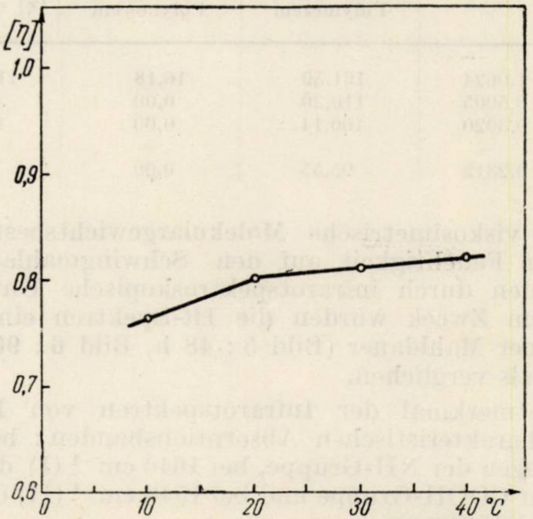


Bild 7. — Die Abhängigkeit des Abbaueffektes von Temperatur.

2.2.4. Veränderung der Kristallinität der Mahlprodukte.

Der mechanische Abbau durch Schwingmahlung hat eine weitgehende Veränderung der Struktur der bearbeiteten Polymeren zur Folge. Bei der Stabilisierung der entstehenden Makroradikale erleiden die Ausgangsstrukturen intra- und intermolekulare Umgruppierungen, die zu neuen strukturellen Formen führen, die durch einen geringen Ordnungszustand charakterisiert sind und im Vergleich mit dem Ausgangsmaterial geringere Packungsdichte und geringeren Orientierungsgrad aufweisen.

Die in den Bildern 8, 9 und 10 vorgelegten Röntgendiagramme bestätigen die Abnahme und das Verschwinden der Kristallinität des Polycaprolactams während der Schwingmahlung. Sie lassen erkennen, daß die Maxima zwischen 13° und 15°, die Kristallinität des Ausgangsmaterials charakterisieren, nach einer Mahldauer von 48 h verschwinden und daß anschließend die Desorientierung noch weiter fortschreitet.

2.2.5. Über die Schwingmahlung von Polyamiden in Anwesenheit von reaktionsfähigen Gasen (Radikalacceptoren, Monomere).

Den radikalischen Charakter der mechano-chemisch gebildeten Kettenbruchstücke kann man durch deren Reaktion mit Acceptoren oder durch ihre Fähigkeit nachweisen, die Polymerisation von Vinylmonomeren zu starten.

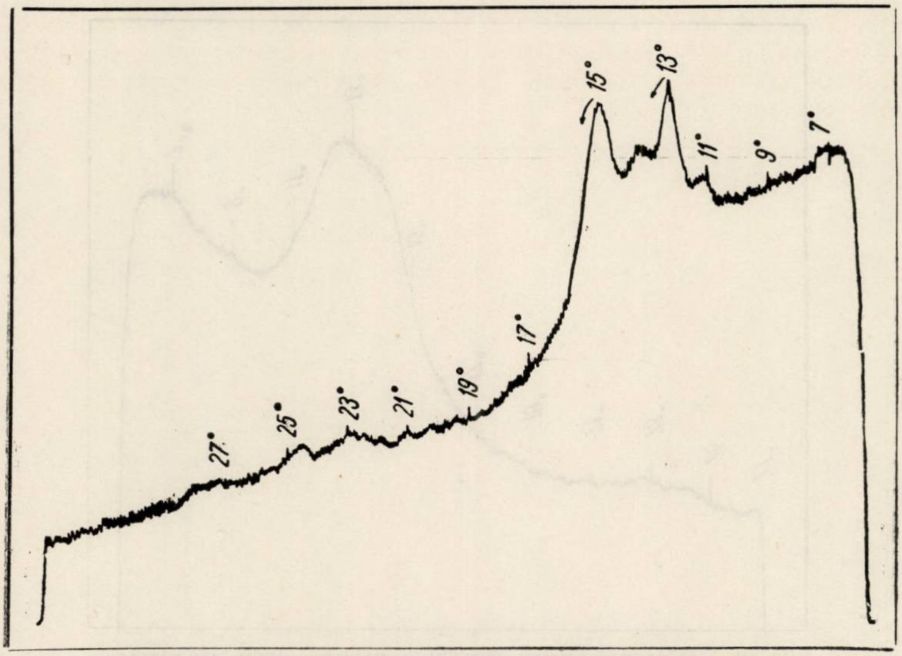


Bild 8. – Röntgendiagramm des Ausgangspolyε-caprolactams.

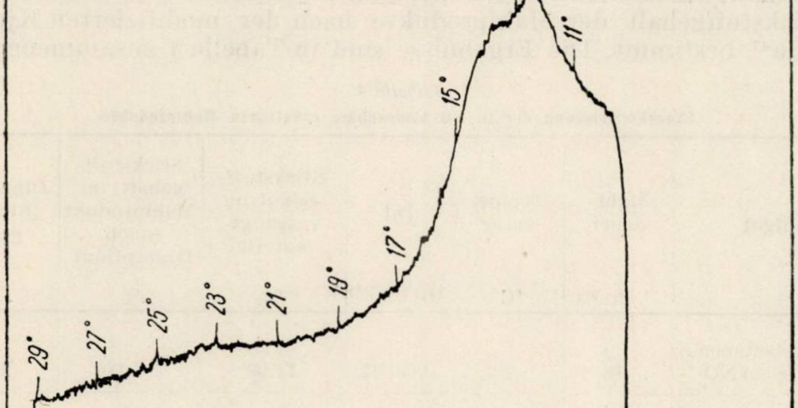


Bild 9. – Röntgendiagramm des 48h gemahlenen Polyε-caprolactams.

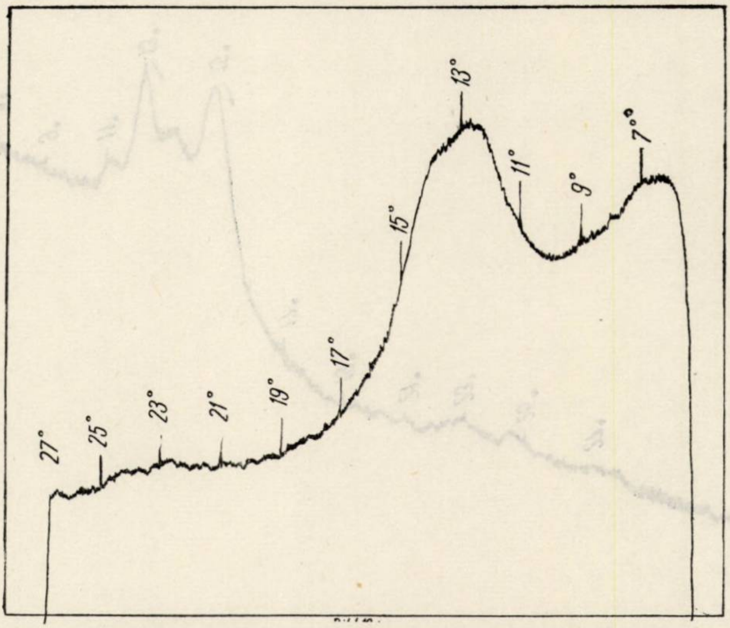


Bild 10. — Röntgendiagramm des 72h gemahlenen Poly$\varepsilon$-caprolactams.

Zu diesem Zweck wurden sowohl im wasserhaltigen als auch im wasserfreien Zustande Mahlungen von 48 h Dauer in einer Stickstoffoxydatmosphäre durchgeführt. Die erhaltenen Mahlprodukte wurden zur Entfernung des adsorbierten Stickstoffoxyds 48 h bei 20° im Vakuum gehalten. Um die Bildung von chemischen Bindungen zwischen dem Acceptor und den mechano-chemisch entstehenden Makroradikalen nachzuweisen, wurde der Stickstoffgehalt der Mahlprodukte nach der modifizierten Kjeldahlmethode[47] bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

*Tabelle 4*

**Charakterisierung der in NO-Atmosphäre erhaltenen Mahlprodukte**

| Mahlgut | Mahldauer h | Temperatur °C | $[\eta]$ | Stickstoffgehalt im Ausgangsmaterial % | Stickstoffgehalt im Mahlprodukt (nach Desorption) % | Zunahme des Stickstoffgehalts % |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Polycaprolactam mit wasserfreiem NO | 48 | 10 | 0,66342 | 11,99 | 14,10 | 2,11 |
| Polycaprolactam mit wasserhaltigem NO | 48 | 10 | 0,57136 | 11,99 | 14,00 | 2,01 |

---

[47] H. GROHN und K. BISCHOF, *Wiss. Zeitschr. d. TH für Chemie Leuna-Merseburg*, 4, 253 (1962).

Die Zunahme des Stickstoffgehaltes um 2% bestätigt die Bildung chemischer Bindungen zwischen Stickstoffoxyd und Makroradikalen.

Das Infrarotspektrum des durch Schwingmahlung des Polycaprolactams in Gegenwart von Stickstoffoxyd erhaltenen Mahlproduktes ist schwierig zu interpretieren, weil die Absorptionsbanden der C — N = O-Bindungen, die die Reaktion zwischen Makroradikalen und Stickstoffoxyd charakterisieren, fast in den gleichen Frequenzbereichen wie die Absorptionsbanden der CO—NH-Gruppen des Polyamids liegen. Vergleicht man jedoch das Spektrum des Ausgangspolyamids (Bild 11) mit dem des unter Stickstoffoxyd erhaltenen Mahlproduktes (Bild 12), so kann man erkennen, daß das Gebiet zwischen 1300 und 1400 $\text{cm}^{-1}$, das für die Anwesenheit von C — N = O-Bindungen charakteristisch ist, deutliche Veränderungen aufweist.

Die Zunahme des Stickstoffgehaltes und das Fehlen der Bande bei 1877 $\text{cm}^{-1}$, die die Anwesenheit von adsorbiertem Stickstoffoxyd kennzeichnen würde, bestätigt die Bildung von chemischen Bindungen zwischen Acceptormolekülen und Makroradikalen.

Bekanntlich ergibt sich auch aus der Tatsache, daß man durch Schwingmahlung eines Polymeren die Polymerisation eines Vinylmonomeren zu initiieren vermag, eine sehr empfindliche Methode zum Nachweis kleinerer Radikalmengen. Um den Mechanismus der Abbaureaktion auch auf diesem Wege zu bestätigen, wurde der Schwingmahlabbau von Polycaprolactam unter gasförmigem Vinylchlorid vorgenommen, das, wie H. Grohn und K. Bischof[47] nachgewiesen haben, unter den Bedingungen einer Schwingmahlung in Abwesenheit von makromolekularen Stoffen nicht polymerisiert wird.

Die Versuche wurden unter denselben Umständen wie die Mahlungen unter Argon durchgeführt, mit dem Unterschied, daß die Luft im Mahltopf durch mehrfaches

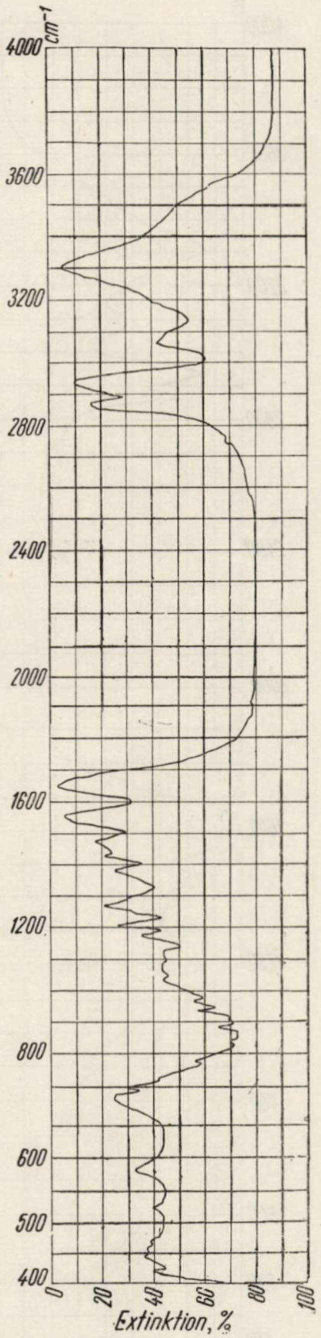


Bild 11. — IR-Spektrum des Polyε-caprolactams.

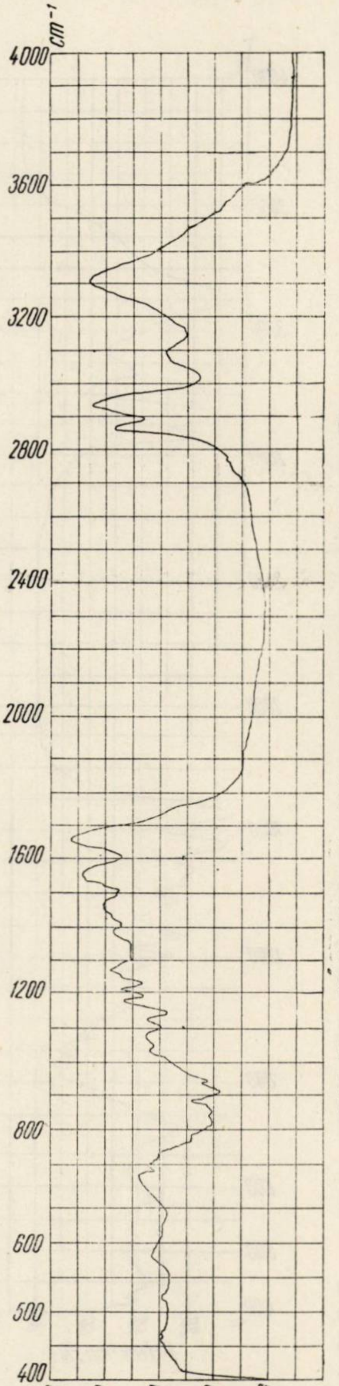


Bild 12. — IR-Spektrum des Polyε-caprolactams unter NO gemahlen.

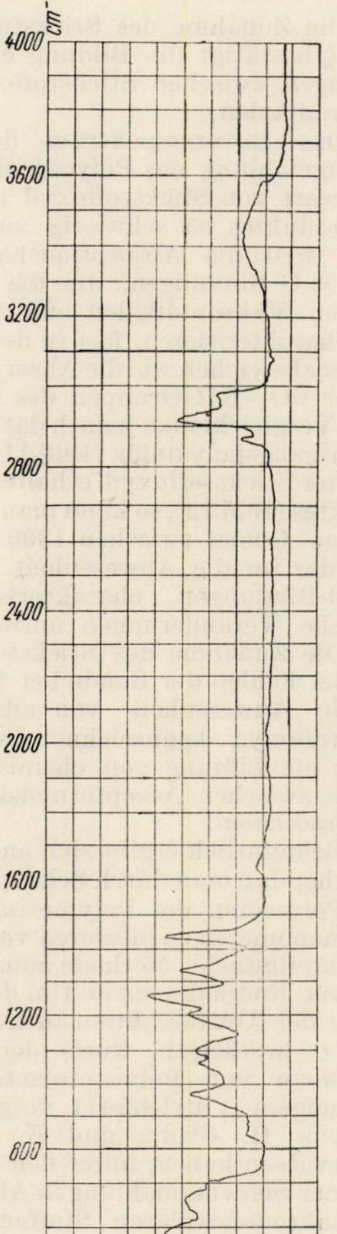


Bild 13. — IR-Spektrum des Polyvinylchlorids.

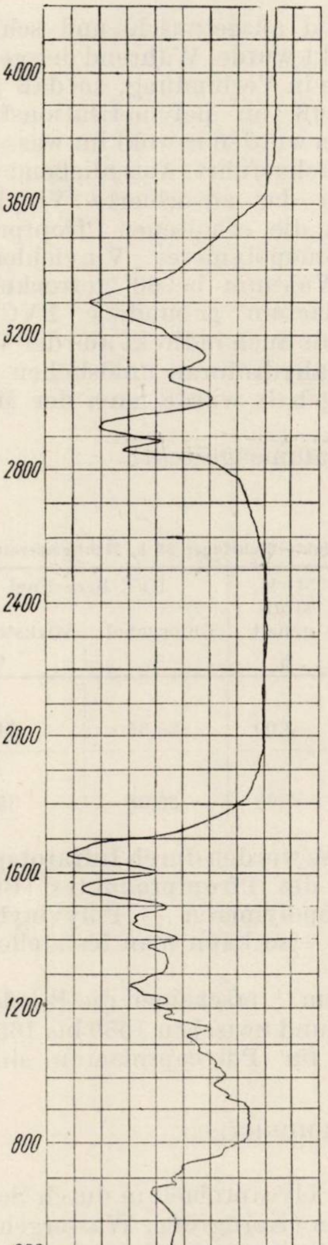


Bild 14. — IR-Spektrum des gepfropften Poly-ε-caprolactams mit Vinylchlorid.

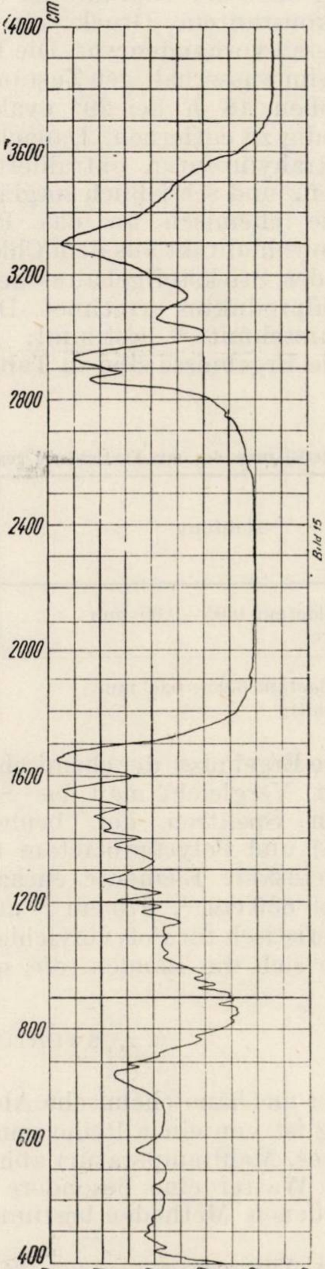


Bild 15. — IR-Spektrum des Ausgangspoly-ε-caprolactams,

Evakuieren mit gasförmigem Vinylchlorid ausgetauscht und schließlich damit ein Überdruck von 1 at aufgedrückt wurde. Während der gesamten Mahlung blieb der Topf mit der Gasflasche in Verbindung, so daß ständig unter konstantem Druck ein Überschuß an polymerisationsfähigem Monomeren vorhanden war. Die Mahlungen wurden sowohl im wasserfreien als auch im wasserhaltigen Zustand 96 h durchgeführt. Anschließend wurden die Proben 48 h bei 20° evakuiert, um das adsorbierte Vinylchlorid vollständig zu entfernen. Danach wurden die erhaltenen Pfropfprodukte mit Tetrahydrofuran extrahiert, um homopolymeres Vinylchlorid zu entfernen, und schließlich sorgfältig im Vakuum bei 60° getrocknet.

Die chemisch an das Polycaprolactam gebundene PVC-Menge wurde sowohl direkt aus dem Chlorgehalt als auch indirekt aus der Verminderung des Stickstoffgehaltes des in Tetrahydrofuran unlöslichen Anteils des Mahlproduktes errechnet. Der Chlorgehalt wurde nach der Methode von Wurzschmitt [48] bestimmt.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

*Tabelle 5*

**Charakterisierung der mit Vinylchlorid gepfropften Produkte Mahldauer 96 h, Mahltemperatur 25°**

| Mahlung | Chlorgehalt % | Stickstoffgehalt % | PVC berechnet aus | |
|---|---|---|---|---|
| | | | Chlorgehalt % | Stickstoffgehalt % |
| Polycaprolactam 0,05—0,09 mm wasserfrei | 20,12 | 8,09 | 35,55 | 34,75 |
| Polycaprolactam 0,05—0,09 mm wasserhaltig | 20,325 | 7,93 | 36,08 | 35,95 |

Die Ergebnisse der chemischen Analyse wurden durch Infrarotspektren bestätigt. Vergleicht man das Spektrum des Pfropfproduktes (Bild 14) mit den Spektren der beiden Homopolymeren — Polyvinylchlorid (Bild 13) und Polycaprolactam (Bild 15) — so kann man feststellen, daß sie gemeinsame Elemente enthalten.

Bei 630 $cm^{-1}$, 975 $cm^{-1}$ und 1450 $cm^{-1}$ erscheinen die Banden, die charakteristisch für Polyvinylchlorid sind, und zwischen 1550 bis 1650 $cm^{-1}$ befinden sich die Banden, die spezifisch für Polycaprolactam sind.

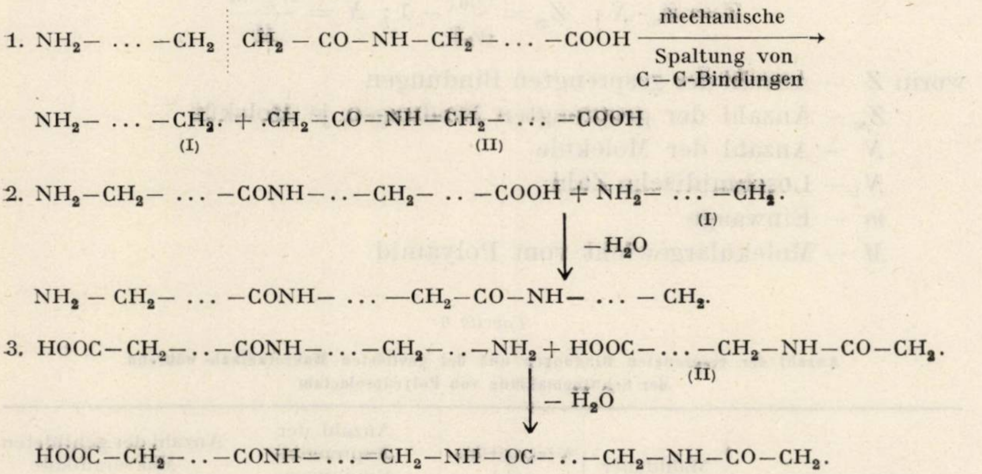
## 3. AUSWERTUNG DER ERGEBNISSE

Der mechano-chemische Abbau von Polycaprolactam durch Schwingmahlung ist von einer Reihe von Faktoren (Korngröße, Wassergehalt des Mahlgutes, Mahltemperatur) abhängig, von denen die An- oder Abwesenheit von Wasser eine besondere Rolle spielt. Vergleicht man die nach verschiedenen Methoden bestimmten Molekulargewichtsmittel der Abbau-produkte, so kann man einige Schlußfolgerungen hinsichtlich des Reaktionsablaufes beim Schwingmahlabbau ziehen. Die viskosimetrischen Untersuchungen (Tabelle 1) der im wasserfreien Zustand und in Anwesenheit geringer Wassermengen erhaltenen Mahlproben beweisen, daß unter Schwingmahlung ein Abbauprozeß vor sich geht. Die Ergebnisse der Endgruppenbestimmungen führen zu der Schlußfolgerung, daß der Schwingmahlabbau wie der thermische Abbau [49] und der Abbau durch die Einwirkung von Licht [50] unter Spaltung von C—C-Bindungen vor sich geht, wobei die Anzahl der Endgruppen während des Abbauvorganges im wasserfreien Zustand abnehmen und bei wasserfreiem Polycaprolactam nach einer Mahldauer von 96 h vollständig verschwinden. Die Feststellung, daß die für die Polypeptidgruppen charakteristischen Absorptionsmaxima der Infrarotspektren ansteigen (Bild 5 und 6), legt die Annahme nahe, daß unter den mechanischen Einwirkungen neben der Abspaltung Kondensationsreaktionen zwischen Endgruppen vor sich gehen.

---

[48] B. WURZSCHMITT, *Chem. Ztg.*, **74**, 356 (1950).

Insgesamt können die nebeneinander vor sich gehenden Prozesse in folgender Weise schematisch formuliert werden :



1. $NH_2-\ldots-CH_2\ CH_2-CO-NH-CH_2-\ldots-COOH \xrightarrow[\text{Spaltung von C—C-Bindungen}]{\text{mechanische}}$

$\underset{(I)}{NH_2-\ldots-CH_2.} + \underset{(II)}{.CH_2-CO-NH-CH_2-\ldots-COOH}$

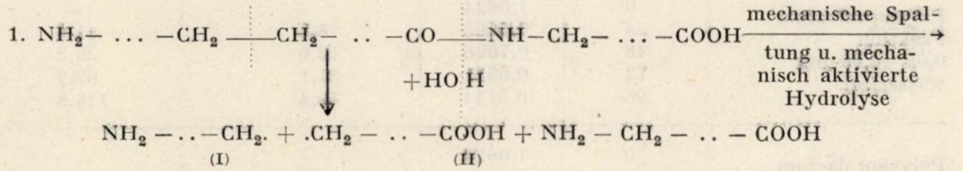
2. $NH_2-CH_2-\ldots-CONH-\ldots-CH_2-\ldots-COOH + \underset{(I)}{NH_2-\ldots-CH_2.} \xrightarrow{-H_2O}$

$NH_2-CH_2-\ldots-CONH-\ldots-CH_2-CO-NH-\ldots-CH_2.$

3. $HOOC-CH_2-\ldots-CONH-\ldots-CH_2-\ldots-NH_2 + \underset{(II)}{HOOC-\ldots-CH_2-NH-CO-CH_2.} \xrightarrow{-H_2O}$

$HOOC-CH_2-\ldots-CONH-\ldots-CH_2-NH-OC-\ldots-CH_2-NH-CO-CH_2.$

In Anwesenheit von Feuchtigkeit tritt neben die mechano-chemische Trennung von C—C-Bindungen auch die mechanisch-aktivierte Hydrolyse. In diesem Falle kann man schreiben :



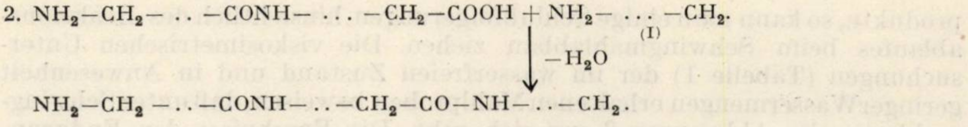
1. $NH_2-\ldots-CH_2 — CH_2-\ldots-CO — NH-CH_2-\ldots-COOH \xrightarrow[\text{tung u. mechanisch aktivierte Hydrolyse}]{\text{mechanische Spal-}}$ $+HO\,H$

$\underset{(I)}{NH_2-\ldots-CH_2.} + \underset{(II)}{.CH_2-\ldots-COOH} + NH_2-CH_2-\ldots-COOH$

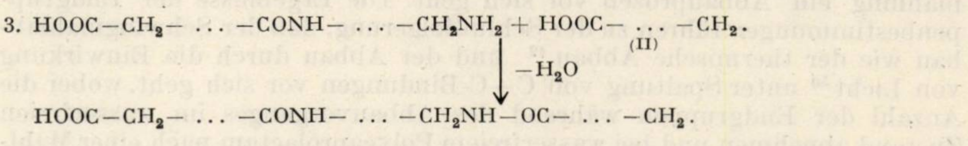
---

[49] W. Weltzichen und G. Gossman, *Wiss. Rundschreiben der Textilforschungsanstalt Krefeld*, **25**, (1955).

[50] W. Bubser, *Zeitschrift für die gesamte Textilindustrie*, **65**, 108 (1963).



$$2.\ NH_2{-}CH_2{-}\,..\,{-}CONH{-}\,...\,{-}CH_2{-}COOH + NH_2{-}\,...\,{-}CH_2.\ \Big\downarrow{}^{(I)}_{-H_2O}\ NH_2{-}CH_2{-}\,..\,{-}CONH{-}\,..\,{-}CH_2{-}CO{-}NH{-}\,..\,{-}CH_2.$$



$$3.\ HOOC{-}CH_2{-}\,...\,{-}CONH{-}\,...\,{-}CH_2NH_2 + HOOC{-}\,...\,{-}CH_2.\ \Big\downarrow{}^{(II)}_{-H_2O}\ HOOC{-}CH_2{-}\,...\,{-}CONH{-}\,...\,{-}CH_2NH{-}OC{-}\,...\,{-}CH_2.$$

Die bei der Schwingmahlung unter Stickstoffoxyd und Vinylchlorid erhaltenen Ergebnisse dürften überzeugend den radikalischen Charakter des Abbauprozesses erweisen.

Zur Berechnung der Zahl der während des Abbaus gesprengten Bindungen bzw. der Zahl der entstehenden Radikale hat Berlin[22] die folgende allgemeine Gleichung empfohlen:

$$Z = Z_m \cdot N\,;\quad Z_m = \frac{[\eta_0]}{[\eta_t]} - 1\,;\quad N = \frac{N_L \cdot m}{M}$$

worin $Z$ – Anzahl der gesprengten Bindungen
$Z_m$ – Anzahl der gesprengten Bindungen je Molekül
$N$ – Anzahl der Moleküle
$N_L$ – Loschmidische Zahl
$m$ – Einwaage
$M$ – Molekulargewicht vom Polyamid

*Tabelle 6*

**Anzahl der gesprengten Bindungen und der gebildeten Makroradikale während der Schwingmahlung von Polycaprolactam**

| Mahlproben | Mahldauer<br>h | Viskositätszahl<br>$[\eta]$ | Anzahl der gesprengten Bindungen<br>$Z = Z_m N \cdot 10^{-2}$ | Anzahl der gebildeten Makroradikale<br>$R = 2Z \cdot 10^{-2}$ |
|---|---|---|---|---|
| Polycaprolactam Fraktion 0,05–0,09 mm wasserfrei | 0 | 1,0624 | — | — |
| | 24 | 0,8568 | 5,8 | 11,6 |
| | 48 | 0,7696 | 12,6 | 25,2 |
| | 72 | 0,6581 | 31,1 | 62,2 |
| | 96 | 0,5114 | 59,4 | 118,8 |
| Polycaprolactam Fraktion 0,05–0,09 mm wasserhaltig | 0 | 1,0624 | — | — |
| | 24 | 0,5005 | 8,7 | — |
| | 48 | 0,3020 | 42,6 | — |
| | 72 | 0,2616 | 68,0 | — |
| | 96 | 0,2372 | 96,9 | — |

Nimmt man an, daß aus jedem Kettenmolekül bei der Spaltung von C—C-Bindungen zwei Makroradikale entstehen, so kann man deren Anzahl berechnen :

$$R = 2X,$$

worin $R$ — die Anzahl der gebildeten Makroradikale,

$X$ — die Anzahl der gesprengten C—C-Bindungen ist.

Die Anwendung der obengenannten Gleichung auf die Schwingmahlung des Polyamids führt zu den in den Tabellen 6 und 7 zusammengestellten Ergebnissen.

Bei der Berechnung der Werte, die in Tabelle 7 zusammengestellt sind, wurde angenommen, daß im wasserfreien Zustand lediglich C—C-Bindungen gespalten werden. Die Zahl der gespaltenen CO—NH-Bindungen wurde aus der Differenz zwischen den im wasserhaltigen und im wasserfreien Zustande gesprengten Bindungen errechnet. Aus diesen Werten geht hervor, daß im Falle der Mahlungen in Gegenwart kleiner Mengen Wasser die mechanisch aktivierte Hydrolyse eine wichtige Rolle spielt.

*Tabelle 7*

**Anzahl von C—C und CO—NH gesprengten Bindungen während der wasserhaltigen Schwingmahlung von Polycaprolactam**

| Mahlprobe | Mahldauer h | Anzahl von gesprengten C—C-Bindungen | Anzahl von gesprengten CO—NH-Bindungen |
|---|---|---|---|
| Polycaprolactam<br>0,05—0,09 mm<br>wasserhaltig | 24 | $5{,}8 \cdot 10^{-2}$ | $2{,}9 \cdot 10^{-2}$ |
| | 48 | $12{,}6 \cdot 10^{-2}$ | $30{,}0 \cdot 10^{-2}$ |
| | 72 | $31{,}1 \cdot 10^{-2}$ | $36{,}9 \cdot 10^{-2}$ |
| | 96 | $59{,}4 \cdot 10^{-2}$ | $37{,}0 \cdot 10^{-2}$ |

## 4. ZUSAMMENFASSUNG

1. Der mechanische Abbau von Polyamiden durch Schwingmahlung ist von der körnigen Größe des Ausgangsmaterials, der Anwesenheit kleiner Mengen Wasser und von der Temperatur abhängig.

2. Der Prozeß verläuft im wasserfreien Zustand unter Spaltung von C—C-Bindungen und Bildung von Makroradikalen, die Stickstoffoxyd acceptieren und die Polymerisation von Vinylchlorid initiieren ; im wasserhaltigen Zustand ist dieser radikalische Abbau durch eine mechanisch aktivierte Hydrolyse überlagert.

Revue Roumaine de Chimie, 9, 779–788 (1964)

# BEITRÄGE ZUM ANALYTISCHEN STUDIUM NEUER SUBSTITUIERTER SÄUREHYDRAZIDE ALS DERIVATE DER BENZOYLAMINO-ZIMTSÄURE *)

N. TEODORESCU und CĂTĂLINA DEMETRESCU

Die Laboratorien der analytischen und organischen Chemie der Pharmazeutischen Hochschule, Institut für Medizin und Pharmazeutik in Bukarest, Str. Al. Sahia 21

*Eingegangen am 17. Juni 1964*

Die Derivate der α-Benzoylamino-zimtsäure, in vorausgegangenen Arbeiten synthetisiert, sind zweifelsohne von bedeutendem Interesse, zufolge ihrer antituberkulösen und antidepressiven Wirkung, wie auch wegen ihrer sehr geringen Toxizität. Unter Beachtung der komplexen Molekülstruktur dieser neuen Verbindungen, welche durch chemische Analysen und unter Zuhilfenahme der Absorptionsspektren im Infrarotlicht und Ultraviolett unter Beweis gestellt wurden, haben wir eine protometrische Methode in wasserfreiem Medium, zwecks deren volumetrischen Bestimmung, ausgearbeitet. Die aus den Bestimmungen hervorgegangenen Ergebnisse lassen erkennen, daß die ausgearbeiteten Methoden genau sind und die Fehler, innerhalb den für die Protometrie in wasserlosem Medium, zulässigen Grenzen liegen. Die Aussicht auf eine Anwendung in der Therapie dieser neuen substituierten Säurehydrazide, verleiht dem durchgeführten analytischen Studium den Wert einer unmittelbaren praktischen Nützlichkeit.

Vorliegende Mitteilung ist ein Beitrag zur Erweiterung neuerer Richtlinien, im Hinblick auf weitere Untersuchungen im Bereich therapeutisch-aktiver Verbindungen mit ganz geringer Toxizität, frei von physiologischen sekundären unerwünschten Effekten, die des öfteren bei den bereits in die laufende Therapie eingegangenen Arzneimitteln auftreten.

Unsere Untersuchungen beschreiten den Weg der neuzeitlichsten Schlußfolgerungen von B. und A. Pullmann,[1] welche es vom theoretischen Standpunkt aus versuchten, die Wesensart des Mechanismus der

---

*) Diese Arbeit wurde bei dem in Jassy stattgefundenen Nationalen Chemiekongreß, in der Sitzung von 28.V.1964, vorgetragen.

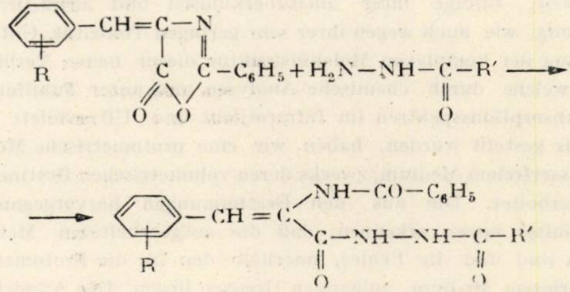
[1] B. Pullmann und A. Pullmann, *Nature*, **196**, 23 (1962).

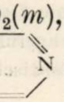
Wechselbeziehungen zwischen den, dem Organismus zugeführten Arzneimitteln und den enzymatischen Zellrezeptoren, – im Verhältnis zu der elektronischen, beweglichen und deformierbaren Wolke der vinylartigen, an polykonjugierten $\pi$-Elektronensystemen reichen Struktur, zu begründen.

In dieser Richtung erzielten wir, im Verlauf einer Reihe durchgeführter grundlegender Untersuchungen, neue komplexe Molekülstrukturen, die sich, vom Standpunkt der therapeutischen Wirkung aus, als ergebnisreich und praktisch völlig untoxisch erwiesen.[2, 3, 4, 5, 6]

Es gelang uns auf diese Weise neue Verbindungsserien von 90 Derivaten zu synthetisieren, die bisher in der Fachliteratur nicht erwähnt wurden und von denen die meisten eine besonders interessante pharmakodynamische Aktivität wie z.B. eine starke antituberkulöse, parasympathikolytische, ganglioplegische, anregende, antihelminthische u.a. Wirkung aufweisen.

Die in vorliegender Arbeit studierten Verbindungen, wurden mittels einer oxazolonen (azlaktonischen) Ringöffnungsreaktion erzielt, unter Einwirkung der aromatischen oder heterocyklischen Säurehydraziden, nach dem allgemeinen Schema:



wo $R = -H$, $-NO_2(p)$, $-NO_2(m)$, $-N(CH_3)_2(p)$, $-OCH_3(p)$, $-Cl(o)$, $-OCOCH_3(o)$ usw. und $R' = -$  ; $-CH_2$ $-C_6H_5$ ; $-CH.(C_6H_5)_2$ usw.

Die chemische Zusammensetzung dieser Verbindungen, welche auf Grund analytischer quantitativer Angaben und durch eine indirekte, auf andere Wege erzielte Synthese unter Beweis gestellt wurde, gestattete den Schluß, daß die Struktur dieser neuen Derivate den substituierten Säurehydraziden der Benzoylamino-zimtsäure entspricht, welche ver-

---

[2] M. Vanghelovici und Cătălina Demetrescu, *Studii și Cercetări Chim. Acad. R.P.R.*, **8**, 79, 89 (1961); **9**, 291 (1962).

[3] M. Vanghelovici und Cătălina Demetrescu, Proceedings of the $V^{th}$ Congress of Biochemistry, S. 398 (1961), Moskau.

[4] Cătălina Demetrescu, Dissertation für den Titel Kandidat der Chem. Wissensch., Mai 1962, Universität, Bukarest.

[5] A. Popa, A. Teitel, Cătălina Demetrescu und M. Vanghelovici, Zweiter Internation. Pharmakol. Kongreß, Prag, Pergamon Press, S. 23 (1963).

[6] Cătălina Demetrescu, A. Popa und M. Vanghelovici, *Studii și Cercetări Chim. Acad. R.P.R.*, **10**, 189 (1963).

schiedene reaktivierende Gruppen in Hauptstellung des aromatischen Ringes enthalten.

Im Verlauf dieser Untersuchungen wurde ferner eine neue Ringöffnungsweise der Oxazolone, unter Einwirkung der arylischen oder heterocyklischen Säurehydrazide festgelegt.

Aus der Strukturanalyse der synthetisierten Verbindungen ist ersichtlich, daß diese in demselben Molekül Komponente vereint enthalten, welche einzeln, für das Auftreten der therapeutischen Wirkung sich als ausschlaggebend erwiesen haben u. zw.:

a) Die Strukturgruppe $-\overset{|}{C}=N-NH-\overset{|}{C}=$, von der Shchukina-Schule u. Mitarb.[7] sowie Domagk u. Mitarb.[8], als ausschlaggebend für das Auftreten der antituberkulösen Wirkung bezeichnet.

b) Eine Konfiguration vinylartiger Struktur, abgeleitet von der substituierten α-Benzoylamino-zimtsäure und dazu bestimmt, die Zwischenwirkung mit den biologischen Zellenempfängern zu erhöhen.

c) Eine Zusammensetzung mit Pyridin- oder Diphenylmethanstrukturanordnung von der Isonikotin- bzw. Diphenylessigsäure abgeleitet, dazu bestimmt, mittels einem kompetitiven Hemmungsmechanismus, die Intensität des physiologischen Effektes zu steigern.

Um die Konstitution der neuen Körper genau unter Beweis zu stellen, unternahmen wir ferner ein spektroskopisches Studium betreffend ihre Feinstruktur, auf Grund der IR-Absorptionsspektren und der elektronischen Spektren im UV.

Die Ergebnisse der Spektralanalyse, wobei wir die absolute Methode der Vergleichsfraktionen anwandten, waren Gegenstand einzelner Gesamtuntersuchungen[9, 10, 11] und es wurde hierbei die auf chemischem Weg vorgeschlagene Konstitution voll und ganz unter Beweis gestellt. Diese Spektren wurden im Polytechnischen Institut Bukarest, in Zusammenarbeit mit Prof. Dr. D. Bîrcă-Gălăţeanu durchgeführt.

So ergaben sich zum Beispiel bei der für die Verbindung (42) (Bild 1) durchgeführten Analyse, folgende wesentliche Absorptionsbanden, hauptsächlich im IR aktiver Grundvibrationen, welche das Vorhandensein charakteristischer funktioneller Gruppen bestätigen: (Bild 1).

1) *Charakteristische Absorptionsbanden der Phenylvibrationen* ($-C_6H_5$):

| $\nu_4 : C-H\perp$ cm$^{-1}$ | $\nu_{14} : C-H\delta\|$ cm$^{-1}$ | $\nu_{12} : C-H\delta\|$ cm$^{-1}$ | $\nu_{13} : C-C$ (Dehnung) cm$^{-1}$ |
|---|---|---|---|
| 675 | 1015 | 3110 | 1450 |

---

[7] N. Shchukina, O. Pershin, O. Makeeva, E. Sasonova, E. Nikitskaja, A. Zhanina und A. Jakovleva, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, **84**, 896 (1952).

[8] H. Offe, O. Siefken und G. Domagk, *Z. Naturforsch.*, **1952**, 454 u. 462.

[9] D. Bîrcă-Gălăţeanu, Cătălina Demetrescu, M. Elian und Lucia Măntoiu, *Rev. Chim. Acad. R.P.R.*, **8**, 217 (1963).

[10] D. Bîrcă-Gălăţeanu und Cătălina Demetrescu, *Rev. Roumaine Chim.*, **9**, 203 (1964).

[11] D. Bîrcă-Gălăţeanu, N. Niţescu und Cătălina Demetrescu, Comunic., Ses. Şt. Jubiliare a Universităţii Bucureşti, S. 20 (1964).

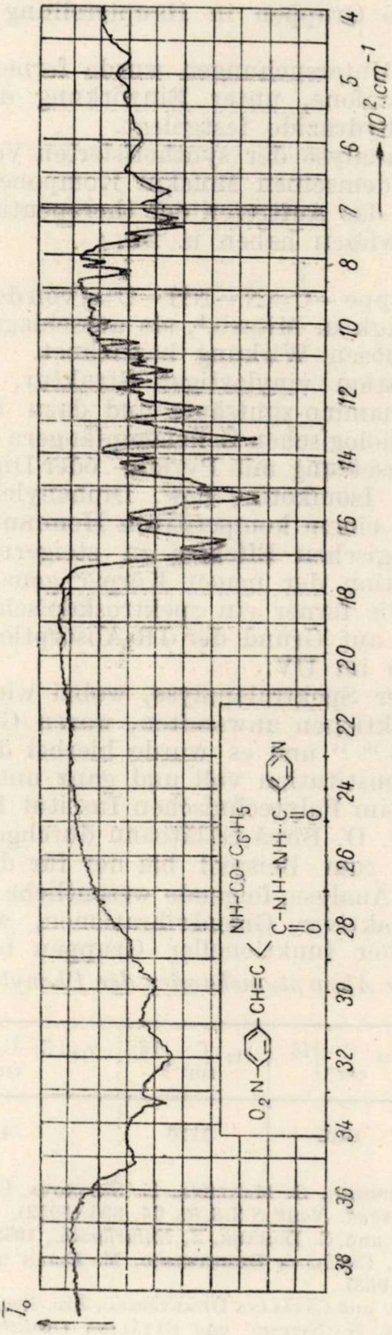


Bild 1. — Infrarotabsorptionsspektrum der Verbindung (42).

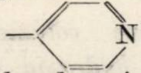
2) *Charakteristische Absorptionsbanden der Carbonylgruppe* ($-C=O$), im Bereich von 1670 $cm^{-1}$ und 1700 $cm^{-1}$.

3) *Das der* C-N-*Vibration entsprechende Absorptionsband*, im Bereich von 1180 $cm^{-1}$, welches der C-N-Bindungsvibration einer alyphatischen Kette zugesprochen werden kann.

4) *Die den Valenzvibrationen der* N-H-*Bindung entsprechenden Bänder*, aus der $=\overset{|}{C}-NH-CO$-Gruppe, im Bereich von 3340 $cm^{-1}$ und das entsprechende Band der N-H-Bindung-Dehnungsvibration aus der, im Bereich von 3200 $cm^{-1}$ gelegenen $-CONH-NHCO-$ Gruppen, ferner die im Bereich von 1490 $cm^{-1}$ und 760 $cm^{-1}$ gelegenen entsprechenden Banden der N-H-Bindung-Deformationsvibrationen aus den sekundären amidischen Gruppen ($-CONH-$).

5) *Die den Nitrogruppen entsprechenden Vibrationsbanden* ($-NO_2$): im Bereich von 1350 $cm^{-1}$ erscheint ein intensives Band, entsprechend einer symmetrischen Dehnungsvibration der $NO_2$-Gruppe und im Bereich von 1527 $cm^{-1}$, das der antisymmetrischen Dehnungsvibration $-NO_2$ entsprechende Band.

6) *Die der* C=N-*Vibration* (*des Pyridinringes*) *entsprechenden Banden*, im Bereich von 1605 $cm^{-1}$ und 1555 $cm^{1}$, welche den Dehnungsvibrationen der C=N-Gruppe am pyridinischen Kern zugesprochen werden können.

Die spektroskopischen Angaben im IR bestätigen im Molekül der neuen Verbindungen die basischen Pyridingruppen  und die sekundären Amidgruppen $-CONH-$, sowie das Vorhandensein der den Säurecharakter bestimmenden $-NO_2$-Gruppe in *para*-Stellung, eine höchst reaktive Stellung des Benzolkernes.

Unter Berücksichtigung der kürzlichsten Rückschlüsse zu welchen man auf dem Gebiet der Protometrie, in wasserfreiem Medium[12, 13, 14, 15] gelangte, machten wir es uns zur Aufgabe in vorliegender Arbeit die Geschmeidigkeit, welche derartige komplexe Molekülstrukturen im Hinblick auf deren Reaktivität aufweisen, unter Beweis zu stellen. Einzelne Verbindungen können mehr oder weniger als starke Säuren funktionieren, im Verhältnis zum Charakter des wasserlosen angewandten Lösungsmittels; der basische Charakter anderer Verbindungen ist ebenfalls von der Wesensart des zur quantitativen volumetrischen Bestimmung erforderlichen protogenischen Lösungsmittels abhängig. Diese Geschmeidigkeit stellt ferner auch eine wesentliche Bedeutung für die Interrelationsmöglichkeiten mit den biologischen enzymatischen Systemen dar.

---

[12] J. Fritz, „Base Titrations in Non Aqueous Solvents", Ed. G. Smith Chemical Columbus, Ohio, 1952.

[13] T. Higuchi und E. Brochmann-Hansen, „Pharmaceutical analysis", Ed. Interscience Publishers, New York, London, 1961.

[14] G. Charlot, „Les méthodes de la Chimie analytique (Analyse quantitative minérale)", 4. Ausg., Masson, Paris, 1961.

[15] I. Kolthoff und P. Elving, „Treatise on analytical chemistry", Erster Teil, Bd. 1, Ed. The Interscience Encyclopædia, New York, 1959.

Wie bekannt, findet im Falle der Auflösung einer Substanz in einem wasserlosen Lösungsmittel, zwischen letzteren und der Substanz, eine solvolytische Reaktion statt, was eine Störung des Gleichgewichtes zwischen den *lionum-* und *liat*-Ionen zur Folge hat, das durch das Lösungsmittel im Verlauf des autoprotolytischen Phänomens gebildet wird. Die Solvolyse-Reaktion ist durch die gegensätzliche Wesensart des alkalisch-sauren Systems, des Lösungsmittels und der aufgelösten Substanz, durch die Dipolanziehung der Ionen und durch die Bildung der Wasserstoffbindungen bestimmt.

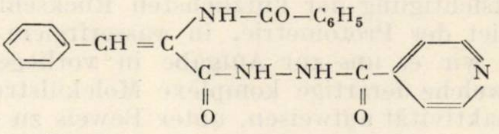
Die innerliche Säurefunktion der Substanz bei der quantitativen volumetrischen Bestimmung steigert sich umsomehr unter der inneren Wirkung des Lösungsmittels, sofern diese einen ausgesprochenen basischen Charakter aufweist; umgekehrt, steigert sich die innerliche basische Funktion einer Substanz, sofern bei dem Lösungsmittel ein ausgeprägter protogenischer Charakter zur Geltung kommt.

Außer dem prototropischen Effekt, als ein weiterer nicht unbedeutender Wesenszug, der bei der Auswahl des Lösungsmittels berücksichtigt werden soll, ist der Wert seiner dielektrischen Konstante.

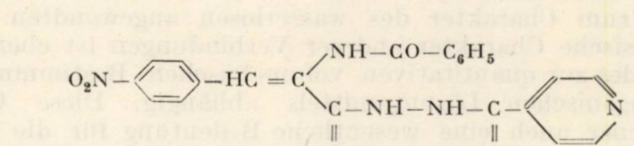
Schließlich soll bei der Wahl des Lösungsmittels dessen Lösungsfähigkeit der zur quantitativen Bestimmung vorgesehenen Körper, nicht außer acht gelassen werden.

### *Quantitative volumetrische Bestimmung der Verbindungen (22) (Isonikotinoyl-hydrazid der α-Benzoylamino-zimtsäure) und (42) (Isonikotinoyl-hydrazid der α-Benzoylamino-*p*-nitro-zimtsäure)*

(22)



(42)



Die Verbindung (22) ist in Form eines mikrokristallinen Pulvers, von senfgelber Farbe, mit Schmelztemperatur 231°, löslich in Benzol, Äthylalkohol, Glykol, Pyridin, usw. schwerlöslich im Wasser.

$C_{22}H_{18}O_3H_4$

*ber.* M 386,418 ; N 14,51 %

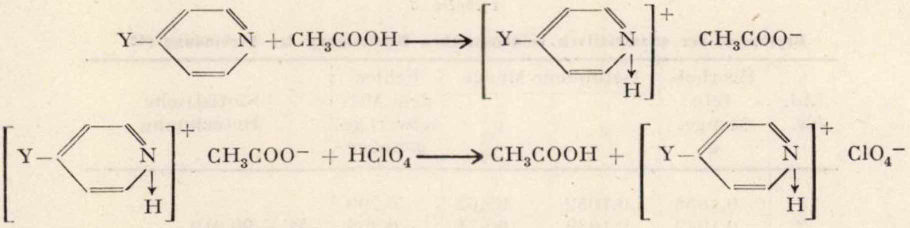
*gef.* M 384 ; N 14,55 %

Die Verbindung (42) ist in Form eines kristallinen Pulvers von gelber Farbe, Schmelztemperatur 218° und weist in bezug auf seine Löslichkeit ebenso wie die Verbindung (22) die gleichen Lösungsmerkmale auf.

$C_{22}H_{17}O_5N_5$
*ber.*: M 431,4; N 16,24 %
*gef.*: M 428,5; N 16,35 %

### *Das Prinzip der quantitativen volumetrischen Bestimmung der Verbindungen (22) und (42)*

Infolge des Vorhandenseins im Molekül dieser Substanzen der basischen pyridinischen Gruppe, wählten wir ein Lösungsmittel protogenischer Eigenschaft, die Eisessigsäure, auf Grund ihrer Fähigkeit die Ionisierung dieser Substanzen nach dem basischen Typ zu erhöhen. Die Titrierung wurde mit einer Überchlorsäure-Lösung (in Eisessigsäure) vorgenommen, beim Vorhandensein des Methanylgelb-Indikators:



### *Erforderliche Reagenzien*

a) Lösung 0,01 n $HClO_4$ (in Eisessigsäure)
b) Chloroformische Lösung 0,1 % Methanylgelb.

### *Technik der Methode für die quantitative volumetrische Bestimmung der Verbindung (22)*

Auf der analytischen Waage wird eine Substanzprobe von etwa 0,01 g gewogen, welche in ein Titriergefäß eingeführt und in 25 ml Eisessigsäure im Wasserbad aufgelöst wird; nach Abkühlung der Lösung werden 3—4 Tropfen Indikator hinzugefügt und nun mit einer Lösung von 0,01 n Überchlorsäure (in Eisessigsäure) bis zum Umschlag titriert (von gelb zu orangegelb).

*Berechnungen.* Zu 1 ml $HClO_4$ 0,01 n entspricht 0,00386 g.

Die zum Teil erzielten Ergebnisse der durchgeführten Bestimmungen sind in Tabelle 1 erfaßt.

*Die Technik der Methode für die quantitative volumetrische Bestimmung der Verbindung (42)* ist die gleiche wie bei Verbindung (22).

*Berechnungen.* Zu 1 ml $HClO_4$ 0,01 n entspricht 0,004314 g.

Die zum Teil erzielten Ergebnisse der durchgeführten Bestimmungen sind in Tabelle 2 erfaßt.

*Tabelle 1*

**Ergebnisse der quantitativen volumetrischen Bestimmung der Verbindung (22)**

| Lfd. Nr. | Bearbeitete Menge, g | Gefundene Menge | | Fehler dem Mittelwert gegenüber | Statistische Berechnung |
|---|---|---|---|---|---|
| | | g | % | | |
| 1 | 0,1024 | 0,1020 | 99,60 | −0,338 | |
| 2 | 0,1044 | 0,1046 | 100,19 | +0,252 | $M = 99{,}938$ |
| 3 | 0,1058 | 0,1054 | 99,62 | −0,318 | |
| 4 | 0,1038 | 0,1035 | 99,71 | −0,228 | $S_M = \pm\ 0{,}0868$ |
| 5 | 0,1066 | 0,1069 | 100,28 | +0,342 | |
| 6 | 0,1064 | 0,1061 | 99,71 | −0,228 | $S = \pm\ 0{,}262$ |
| 7 | 0,1090 | 0,1091 | 100,09 | +0,152 | $\alpha = 0{,}95$ |
| 8 | 0,1051 | 0,1054 | 100,28 | +0,342 | |
| 9 | 0,1132 | 0,1133 | 100,09 | +0,152 | $t_\alpha = 2{,}26$ |
| 10 | 0,1105 | 0,1103 | 99,81 | −0,128 | $A = 99{,}938 \pm 0{,}1959$ |

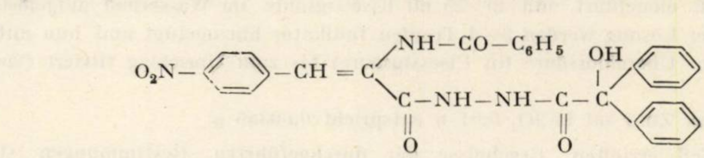
*Tabelle 2*

**Ergebnisse der quantitativen volumetrischen Bestimmung der Verbindung (42)**

| Lfd. Nr. | Bearbeitete Menge, g | Gefundene Menge | | Fehler dem Mittelwert gegenüber | Statistische Berechnung |
|---|---|---|---|---|---|
| | | g | % | | |
| 1 | 0,1056 | 0,1052 | 99,62 | −0,299 | |
| 2 | 0,1042 | 0,1039 | 99,71 | −0,209 | $M = 99{,}919$ |
| 3 | 0,1058 | 0,1061 | 100,28 | +0,361 | $S_M = \pm\ 0{,}1026$ |
| 4 | 0,1052 | 0,1048 | 99,61 | −0,309 | |
| 5 | 0,1051 | 0,1056 | 100,47 | +0,551 | $S = \pm\ 0{,}315$ |
| 6 | 0,1054 | 0,1052 | 99,81 | −0,109 | $\alpha = 0{,}95$ |
| 7 | 0,1046 | 0,1044 | 99,80 | −0,119 | |
| 8 | 0,1059 | 0,1056 | 99,71 | −0,209 | $t_\alpha = 2{,}26$ |
| 9 | 0,1061 | 0,1065 | 100,37 | +0,451 | |
| 10 | 0,1088 | 0,1086 | 99,81 | −0,109 | $A = 99{,}919 \pm 0{,}2319$ |

## *Quantitative volumetrische Bestimmung der Verbindung (41) (Diphenyl-hydroxy-azethyl-hydrazid der α-Benzoyl-amino-p-nitro-zimtsäure)*

(41)



Diese Verbindung tritt in Form mikrokristallinen Pulvers auf, von kanariengelber Farbe, mit Schmelztemperatur 241°, löslich in Äthyl- und Methylalkohol, Benzol, Toluol, Dioxan, Pyridin, in Wasser schwer löslich.

$C_{30}H_{24}O_6N_4$

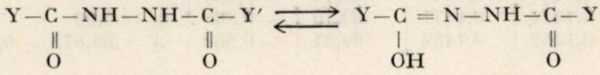
*ber.*: M 536; N 10,45 %

*gef.*: M 533; N 10,58 %

### *Das Prinzip der quantitativen volumetrischen Bestimmung der Verbindung (41)*

Infolge des Bestandes im Molekül der den Säurecharakter bestimmenden $-NO_2$-Gruppe in *para*-Stellung des Benzolkernes, kann diese Substanz mittels der protometrischen Methode in wasserfreiem Medium bestimmt werden, wobei als Lösungsmittel die Mischung Methylalkohol und Benzol (1 : 3), zur Titrierung eine Natriummethoxyd-Lösung und als Indikator Methylrot verwendet werden kann.

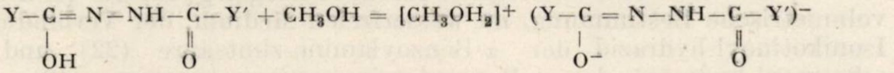
Wie in den vorausgegangenen Untersuchungen bereits dargelegt wurde,[5,6] können die Derivate dieser Klasse tautomer funktionieren, wobei sie sowohl *in vitro* als auch *in vivo* eine keto-enolische Tautomerie, nach dem allgemeinen Reaktionsschema aufweisen:



$$\mathrm{Y-\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{C}-NH-NH-\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{C}-Y' \rightleftarrows Y-\underset{\underset{\displaystyle OH}{|}}{C}=N-NH-\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{C}-Y'}$$

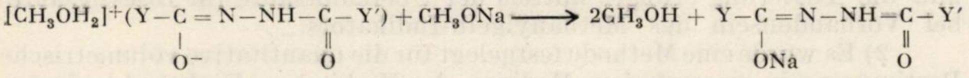
(I) (II)

Bei der Auflösung der Substanz, tritt eine Solvolysereaktion zwischen der Form II und dem Lösungsmittel (Methylalkohol) ein:



$$\mathrm{Y-\underset{\underset{\displaystyle OH}{|}}{C}=N-NH-\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{C}-Y' + CH_3OH = [CH_3OH_2]^+\ (Y-\underset{\underset{\displaystyle O^-}{|}}{C}=N-NH-\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{C}-Y')^-}$$

Bei Hinzufügung von Natriummethoxyd findet eine Verschiebung des tautomeren Gleichgewichtes in Richtung der Form II statt, mit dem Übergang in Natriumsalz der enolischen Form:



$$\mathrm{[CH_3OH_2]^+(Y-\underset{\underset{\displaystyle O^-}{|}}{C}=N-NH-\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{C}-Y') + CH_3ONa \longrightarrow 2CH_3OH + Y-\underset{\underset{\displaystyle ONa}{|}}{C}=N-NH-\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{C}-Y'}$$

### *Erforderliche Reagenzien*

a) Lösung 0,01 n $CH_3ONa$

b) Chloroformische Lösung 0,1 % Methylrot.

### *Technik der quantitativen volumetrischen Bestimmung für die Verbindung (41)*

Auf der analytischen Waage wird eine Substanzprobe von ungefähr 0,14 g gewogen, in ein Titriergefäß eingeführt und in einer 25 ml Mischung Methylalkohol u. Benzol (1 : 3), im Wasserbad, aufgelöst; nach Abkühlung der Lösung werden 3—4 Tropfen Indikator hinzugefügt und mit einer Lösung von 0,01 n Natriummethoxyd bis zum Umschlag des Indikators titriert (von orangegelb durch gelb zu orangegelb).

*Berechnung.* Zu 1 ml $CH_3ONa$ 0,01 n entspricht 0,00536 g.

Die zum Teil erzielten Ergebnisse sind in Tabelle 3 erfaßt.

*Tabelle 3*

**Ergebnisse der quantitativen volumetrischen Bestimmung der Verbindung (41)**

| Lfd. Nr. | Bearbeitete Menge, g | Gefundene Menge | | Fehler dem Mittelwert gegenüber | Statistische Berechnung |
|---|---|---|---|---|---|
| | | g | % | | |
| 1 | 0,1428 | 0,1431 | 100,20 | +0,327 | $M = 99{,}873$ |
| 2 | 0,1410 | 0,1408 | 99,85 | −0,023 | |
| 3 | 0,1429 | 0,1426 | 99,79 | −0,083 | $S_M = \pm\, 0{,}0866$ |
| 4 | 0,1444 | 0,1442 | 99,86 | −0,013 | |
| 5 | 0,1486 | 0,1482 | 99,73 | −0,143 | $S = \pm\, 0{,}278$ |
| 6 | 0,1424 | 0,1426 | 100,14 | +0,267 | |
| 7 | 0,1455 | 0,1459 | 100,27 | +0,397 | $\alpha = 0{,}95$ |
| 8 | 0,1451 | 0,1448 | 99,79 | −0,083 | |
| 9 | 0,1474 | 0,1471 | 99,79 | −0,083 | $t_\alpha = 2{,}26$ |
| 10 | 0,1462 | 0,1452 | 99,31 | −0,563 | $A = 99{,}873 \pm 0{,}1957$ |

## SCHLUSSFOLGERUNGEN

1) Es wurde eine einheitliche Methode festgelegt für die quantitative volumetrische Bestimmung, im wasserfreien Medium, der Verbindungen: Isonikotinoyl-hydrazid der α-Benzoylamino-zimtsäure (22) und Isonikotinoyl-hydrazid der α-Benzoylamino-*p*-nitro-zimtsäure (42), unter Beachtung ihrer basischen Eigenschaften, zufolge des Vorhandenseins in ihrem Molekül der pyridinischen Gruppe.

Als protogenisches Lösungsmittel wurde die Eisessigsäure benützt, und die Titrierung erfolgte mittels der Überchlorsäure (in Eisessigsäure) bei Vorhandensein des Methanylgelb-Indikators.

2) Es wurde eine Methode festgelegt für die quantitative volumetrische Bestimmung in wasserfreiem Medium, der Verbindung Diphenyl-hydroxy-azetyl-hydrazid der α-Benzoylamino-*p*-nitro-zimtsäure (41) unter Zugrundelegung des sauren Charakters der Verbindung, als Folge der keto-enol-Tautomerie, welche diese Verbindung aufweist.

Als Lösungsmittel wurde eine Mischung von Methylalkohol und Benzol (1 : 3) benützt und die Titrierung erfolgte mittels einer Natrium-methoxyd-Lösung, bei Vorhandensein des Methylrot-Indikators.

3) Die aus den dargelegten Bestimmungen hervorgegangenen Ergebnisse lassen erkennen, daß die erstellten Methoden genau sind und die Fehler, innerhalb der für die Protomerie in wasserfreiem Medium zulässigen Grenzen liegen.

4) Die Technik der quantitativen volumetrischen Bestimmung ist einfach und schnell, beinhaltet leicht zugängliche Reagenzien, wodurch diesem analytischen Studium eine unmittelbare praktische Anwendbarkeit verliehen wird.

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1963

Întreprinderea Poligrafică „Informația“, c. 3947

PRINTED IN RUMANIA

5

# NOTE POUR LES AUTEURS

La *Revue Roumaine de Chimie* publie des articles de chimie en anglais, français, russe, allemand ou espagnol. Les auteurs sont priés d'envoyer des articles, notes, communications et comptes rendus inédits.

Les manuscrits seront dactylographiés à deux intervalles. Les tableaux seront dactylographiés sur feuilles séparées, de même que la légende des figures. Les digrammes seront tracés à l'encre de Chine sur papier calque. Les tableaux et les figures seront numérotés par des chiffres arabes, en nombre strictement nécessaire. Prière de ne pas inscrire les mêmes données dans les tableaux et figures. Les formules chimiques seront incluses dans le texte ; en outre, elles seront transcrites sur des feuilles séparées. L'ordre des références bibliographiques sera celui de leur mention dans le texte ; le nom de l'auteur sera précédé de l'initiale du prénom ; les publications périodiques seront présentées suivant les prescriptions internationales. Les références seront ajoutées à la fin de l'article ; elles paraîtront comme des notes, au bas de la page. Le texte sera précédé d'un résumé, comprenant 15 lignes au maximum.

L'entière responsabilité du contenu des articles appartient aux auteurs. On publie des articles dus aux collaborateurs roumains ou étrangers. Les auteurs recevront 50 tirés à part.

## TRAVAUX PARUS AUX ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

CORNEL BODEA et collab., **Tratat de biochimie vegetală**, Partea I, **Fitochimie**, vol. I (Traité de biochimie végetale, I^ère^ partie, Phytochimie, I^er^ vol.), 1964, 747 p. + 4 annexes + 2 planches couleurs, 41 lei.

O. A. REUTOV, **Probleme teoretice ale chimiei organice** (Problèmes théoriques de la chimie organique), 1964, 578 p., 35 lei.

IONEL HAIDUC, **Introducere în chimia ciclurilor anorganice** (Introduction à la chimie des cycles inorganiques), 1960, 339 p., 16 lei.

SILVIA IONESCU, **Reacţii chimice induse de radiaţiile ionizante** (Réactions chimiques produites par les radiations ionisantes), 1963, 271 p., 15 lei.

TIBERIU NĂŞCUŢIU, **Cromatografia pe hîrtie a substanţelor anorganice** (Chromatographie sur papier des substances inorganiques), 1961, 320 p. + 3 pl., 13,90 lei.

C. D. NENIŢESCU, I. P. CANTUNIARI et I. G. DINULESCU, **Nomenclatura chimiei organice** (Nomenclature de la chimie organique), 1960, 96 p., 19,20 lei.

G. A. RĂDULESCU, **Proprietăţile ţiţeiurilor romîneşti** (Propriétés des pétroles bruts roumains), 1961, 357 p. + 9 pl., 19,20 lei.

J. REICHEL, **Tehnologia coloranţilor antrachinonici** (Technologie des colorants antraquinoniques), 1961, 440 p. + 3 pl., 21,50 lei.

⁂ **Symposion über aktuelle Fragen der Chemie und Technologie des Zellstoffes (Jassy, 24—27. September 1961)**, 1963, 672 p. + 4 pl., 39 lei.

ILIE VASILESCU, **Enzimele** (Les enzymes), 1961, 429 p., 22,80 lei.

I. P. „Informaţia" — c. 3947

43 426

Lei 12.—

F 1103

# REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

TOME 9
N° 12
Décembre 1964

ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

Rev. Roumaine Chim.

9, 791 – 888 (1964), Bucarest

# COMITÉ DE RÉDACTION

*Rédacteur en chef:*

C. D. NENIŢESCU, membre de l'Académie de la République Populaire Roumaine.

*Rédacteurs en chef adjoints:*

A. T. BALABAN et V. E. SAHINI, membres correspondants de l'Académie de la République Populaire Roumaine.

*Collège de rédaction:*

CR. SIMIONESCU, membre de l'Académie de la République Populaire Roumaine; EM. BRATU, M. IONESCU, CONST. GH. MACAROVICI, membres correspondants de l'Académie de la République Populaire Roumaine, et Pr G. OSTROGOVICH.

La « Revue Roumaine de Chimie » paraît 12 fois par an.

Le prix d'un abonnement est de 120 lei.

Toute commande de l'étranger (fascicules ou abonnements) sera adressée à CARTIMEX, Boîte postale 134—135, Bucarest, Roumanie, ou à ses représentants à l'étranger.

Les manuscrits, les livres et les revues proposés en échange, ainsi que toute correspondance seront envoyés à la rédaction: 23, str. Dumbrava Roşie, Bucarest 9, Roumanie.

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

# REVUE ROUMAINE
# DE
# CHIMIE

Tome 9, N° 12 Décembre 1964

Page

I. G. MURGULESCU and D. I. MARCHIDAN, Heats of mixing in binary fused salt systems . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 793

P. SPACU, MARIETA BREZEANU, CONSTANŢA GHEORGHIU, O. CONSTANTINESCU und I. PASCARU, ESR-Spektren einiger Cu (II)-Verbindungen . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 801

I. G. MURGULESCU et IRINA CORNEA, Etudes galvanostatiques sur la passivité des aciers inoxydables du type 18 Cr – 8 Ni . . . . . . . . . . 809

I. G. MURGULESCU et D. TOPOR, Electromigration du lithium dans les nitrates alcalins fondus . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 815

LILIANA CIUREA, V. E. SAHINI and C. VOLANSCHI, Absorption spectra of some metal-ketyls . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 819

D. CISMARU und M. VASS, Kinetik der Azotierung von Aluminiumfilmen bei hohen Temperaturen. I. Mitteilung . . . . . . . . . . . . . . . . 823

RALUCA RIPAN, I. EGER et N. BOJAN, Contributions à la détermination de l'uranium et des éléments qui l'accompagnent. Note I. La détermination photocolorimétrique de l'uranium à côté du fer et du fer à côté de l'uranium 829

F. ALBERT, E. BUTUCEANU und MARGARETA CUPFER, Maßanalytische Bestimmung von β-Naphthylamin in Gegenwart von α-Naphthylamin . . 835

CORNEL BODEA, VIRGIL TĂMAŞ und GAVRIL NEAMŢU, Partialsynthesen von Dehydrocarotinen. II. Dehydrocarotine aus Zeaxanthin und Physalien 839

LADISŁAU SZOTYORI und LUDOVIC FEY, Die Reaktion zwischen Natriummethoxid und α-Brompropiophenon . . . . . . . . . . . . . . . . . 843

L. ONICIU, E. SCHMIDT und I. CĂDARIU, Komplexverbindungen dreiwertiger Metalle mit organischen Hydroxisäuren. XX. Potentiometrische Bestimmung von Bildungskonstanten der Aluminium-salizylat- und Aluminium-β-resorzylatkomplexe . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 849

FRANCISC HODOŞAN, ÁRPÁD BALOGH and ERICA HAMBURG, Steroids with modified side chain. I. Preparation of some 24-methyl-cholane derivatives . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 857

D. FĂRCAŞIU, Reaction of 2,6-dimethyl-4-pyrone with acetoacetonitrile . . . 865

Page

**VIORICA I. DÉNES, GHEORGHE CIURDARU and MARCELA FĂRCĂŞAN**, Methylene bases of heterocycles. VI. Thermal reaction of certain carboxylic esters . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 867

**OSWALD HÖRER, ERNEST THOMAS, MARIA MIRA and CLAUDE NICOLAU**, Free radicals in enzymic reactions. III. Kinetic and thermodynamic characteristics of *p*-phenylendiamine oxidation in the presence of ceruloplasmin . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 871

**IOAN GRECU et MARIA NEAMŢU**, Combinaisons complexes de l'hydrazide de l'acide isonicotinique. XII. Les fumarates isonicotinhydrazido-métalliques 879

**ILIE BĂDILESCU**, The preparation of *p*-iodoacetoacetanilide . . . . . . . 887

Revue Roumaine de Chimie, **9**, 793–799 (1964)

# HEATS OF MIXING IN BINARY FUSED SALT SYSTEMS

I. G. MURGULESCU and D. I. MARCHIDAN

Institute of Physical Chemistry of the Academy of the R.P.R.,
str. Dumbrava Roşie 23, Bucharest

*Received June 20, 1964*

**The heat of mixing in the binary systems of fused salts was determined with the help of a high temperature calorimeter. In the present paper, thermochemical data are presented for the binary liquid systems: (Br–Cl)K, (Na–K)Br, (Br–Cl)Na and $PbBr_2$ + + $PbCl_2$. Except the system (Na–K)Br, whose heat of mixing has a negative value, all the other systems have a positive value.**

The study of the individual fused salts and the development of the theories concerning in particular binary mixtures are rather limited by the existing experimental data. The great number of factors such as: ion charge, ionic radii, polarizability, possibility of forming complexes, represent only a part of the factors capable of leading to negative and positive deviations from ideality.

One of the most important way of characterizing a system, consists in the determination of its thermodynamical properties. In this way, the study of binary mixtures of fused salts has achieved in the last years a great development. Among the thermodynamical properties, the heat of mixing is an important one. The determination of the heat of mixing by the calorimetrical method at high temperatures (500 – 900°), constitutes one of the new ways by which a partial explanation is endeavoured for the behaviour of binary fused salt mixtures. The first of such attempts made by Kleppa [1] by means of a Calvet calorimeter, had the object of determining the heat of mixing of the fused alkaline nitrates.

In this paper, we have built up a high temperature calorimeter for determining the heat of mixing in the binary fused salts mixtures.

## EXPERIMENTAL

For the study of the $PbBr_2$ + $PbCl_2$ system, a calorimeter was made (fig. 1) similar to that used by Wittig and Huber. [2] The calorimeter and the thermostat shield were made of heat-resisting steel and then introduced into a thermostat and then in an electric furnace. Two glasses were introduced in the calorimeter.

The two salts (A and B) were mixed by breaking the upper glass with a glass rod.

---

[1] O. J. Kleppa, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1937 (1960); O. J. Kleppa and L. S. Hersh, *J. Chem. Phys.*, **34**, 351 (1961).

[2] F. E. Wittig and F. Huber, *Z. Elektrochem.*, **60**, 1181 (1956).

For the other systems, the calorimeter was made from platinum (fig. 2). The calorimeter, the two mixing vessels (A + B) and the thermostat shield were all made of platinum plate. This thickness is sufficient to assure a proper rigidity of the unit. For the supplying of the furnace, as well as for the whole installation, a constant voltage transformer (ST 5000) was used, together with an adequate temperature control system, whose thermocouple was located near the heating coil of the furnace. This heater is made of Kanthal wire.

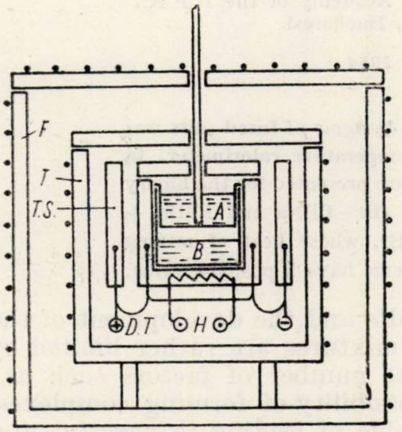


Fig. 1. — Heat resisting steel calorimeter for the systems $(Li-K)NO_3$ and $PbBr_2+PbCl_2$. *F*—furnace; *T*—thermostat; *T. S.* — thermostat shield; *D. T.* — differential thermopile; *H*—heater.

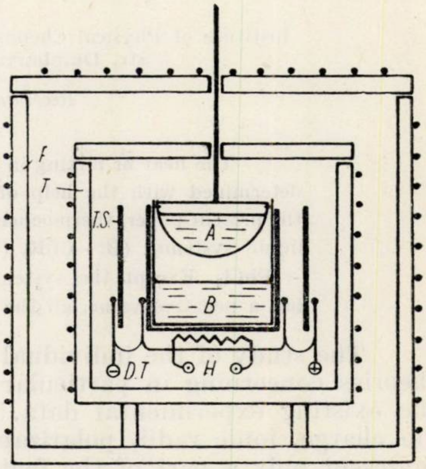


Fig. 2.—Platinum calorimeter. *F*—furnace; *T*—thermostat; *T. S.*—thermostat shield; *D. T.* — differential thermopile; *H* — heater.

The thermal effects taking place in the calorimeter were measured with a differential thermopile of platinum-platinorhodium wire made in laboratory with 50 hot and 50 cold welded joints. The thermocouples wire, having a 0.3 mm diameter, had been previously aged. The thermocouples insulation was made from small silica tubes. The hot welding joints were placed directly on the calorimeter and the cold ones on the shield. The connecting conductors to the potentiometer were shielded and carthed in order to eliminate the possible leakage and induced currents. For its electrical calibration, a platinum ($\varnothing = 0.2$ mm) two-wire (H) heater was set on the calorimeter, having a resistance of 13 ohms at 20°. The calibration electric current was taken from a great capacity accumulator battery. For measuring the thermal effects, a Dieselhorst small internal resistance potentiometer was used, having a "multiflex" galvanometer with a 15 ohms input resistance. During the measurements, an experimental zero was determined, which represents the temperature difference between the calorimeter and the thermostat shield. The measures were made by recording the galvanometer spot deviation as a function of time. By connecting and disconnecting the heating circuits during the measurements, no deviations of the galvanometer were observed.

The calorimeter calibration was made both by heating and by cooling. For the calibration by heating, the two-wire platinum heater was used. In order to equalize the accumulator battery, the calibration current was introduced for 5 minutes into a compensating resistance of the same value. The heat quantity emitted in the calorimeter was computed with the following relation

$$Q_{el} = 0.239 \text{ V I } t \qquad (1)$$

where every symbol keeps its well-known significance. Later on, the electrical heating was also extended to the determinations.

In the calibration by cooling, the cooling agent was the metallic silver of 1000/1000 purity. The silver, under the form of small wire fragments of 2 mm in diameter, was kept at room temperature within a nickel-plated brass block (whose temperature was measured in a ± 0.1° precision thermometer) and introduced into the calorimeter through its central orifice. The variation of the caloric capacity of silver as a function of temperature being known from relation [3]

$$C_p = 5.60 + 1.50.10^{-3} \ T \qquad (2)$$

within 1 % accuracy in the temperature range of 273 – 1234°K, the following working relation is obtained :

$$\Delta H_T - \Delta H_{298} = 5.60 \ T + 0.75.10^{-3} \ T^2 - 1735 \text{ cal/mol} \qquad (3$$

valid for a silver mol (107.88 g). The silver quantities used varied from 2–5 g.

The temperature at which the experiments were conducted was measured by means of a platinum-platinorhodium thermocouple located in the calorimeter.

The salts used, with a purity p.a. were dried and melted before being introduced into the calorimeter. The lead bromide was melted in a current of hydrobromic acid and the lead chloride in a current of hydrochloric acid.

## RESULTS

In order to verify the calorimeter in its working conditions, we have first determined the heat of mixing of the $KNO_3$–$LiNO_3$ system, for the molecular fractions of 0.2 ; 0.5 and 0.8. Table 1 and the results obtained

*Table 1*

**Heat of mixing of the (Li-K)$NO_3$ system**

| $LiNO_3$ $x_1$ | $KNO_3$ $x_2$ | Heat of mixing after Kleppa cal/mol | Our values cal/mol |
|---|---|---|---|
| 0.2 | 0.8 | 300 | 310 |
| 0.5 | 0.5 | 480 | 470 |
| 0.8 | 0.2 | 300 | 298 |

---

[3] O. Kubaschewski and E. Ll. Evans, "Metallurgical Thermochemistry", Pergamon Press, 1958, London.

by Kleppa[1] enable us to compare their data. By examining table 1, a good agreement appears between the two sequences of values.

The heat of mixing of the lead bromide with the lead chloride was measured at the temperatures of 560° and 650°. From table 2 and figure 3, one can see that there is a variation of the heat of mixing as a function of temperature. By cooling, the mixture of lead chloride with lead bromide forms mixed crystals and the fusion diagram has a nearly linear form.[4]

*Table 2*

**Heat of mixing of the $PbBr_2$+$PbCl_2$ system**

| $PbCl_2(x_1)$ | 0.2 | 0.4 | 0.5 | 0.6 | 0.8 |
|---|---|---|---|---|---|
| $PbBr_2(x_2)$ | 0.8 | 0.6 | 0.5 | 0.4 | 0.2 |
| $t$ | 560°C | | | | |
| $\Delta H^M$ cal/mol | 110 | 250 | 540 | 260 | 130 |
| $t$ | 650°C | | | | |
| $\Delta H^M$ cal/mol | 275 | 325 | 593 | 310 | 200 |

The mixing of the two salts is heat-absorbing, the heat of mixing showing positive values. The value of the heat of mixing, as obtained for the molecular fraction, equal to 0.5 could be explained as follows.

Delgery,[5] in studying by differential thermal analysis the $PbCl_2$ + $PbBr_2$ mixture, shows that in the equimolecular mixture a distectic of the form $PbBr_2PbCl_2$ is formed. This distectic, together with $PbBr_2$ forms a continuous sequence of solid solutions. The high value of the heat of mixing for the equimolar mixture could only be explained by the exchange reaction of the anions in the system which leads to the formation of PbBrCl molecules. It is probable that in case of an equimolecular mixture, besides the energetic variations related to the dilution, this ionic exchange is very strong, so that it leads to a higher value of the heat of mixing.

The heat of mixing of the potassium bromide—chloride system was measured at the temperatures of 810° and 890°. From table 3 and

*Table 3*

**Heat of mixing of the (Br-Cl)K system**

| $KBr(x_1)$ | 0.1 | 0.2 | 0.3 | 0.5 | 0.7 | 0.9 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $KCl(x_2)$ | 0.9 | 0.8 | 0.7 | 0.5 | 0.3 | 0.1 |
| $t$ | 810°C | | | | | |
| $\Delta H^M$ cal/mol | 20 | 38 | 42 | 53 | 45 | 17 |
| $t$ | 890°C | | | | | |
| $\Delta H^M$ cal/mol | 28 | — | 48 | 59 | 54 | — |

---

[4] K. Mönkemeyer, *Neues Jahrb. Mineral. Geol. Paläontol.*, Beil. Band **22**, 1 (1906).

[5] I. Delgery, *Compt. rend.*, **222**, 886 (1946).

figure 4 one can see a small variation of the heat of mixing as a function of temperature.

For the same system, Kleppa[6] in his preliminary measurements, had found a value of 15 cal/mol in case of the equimolecular mixture.

In the case of the sodium bromide-chloride system, which also forms mixed crystals, the heat of mixing has positive values, as seen in figure 4 and table 4. In his preliminary measurements, Kleppa[6] had obtained a value of 25 cal/mol for the equimolar mixture. Unlike the previously studied systems, in the system formed by sodium bromide and potassium bromide, negative values of the heat of mixing were obtained. The respective data are exposed in figure 4 and table 5. The values obtained by Kleppa[6] for this system are close enough. Moreover, even for the (Na—K)I system, Kleppa[7] had obtained similar negative values. The high enough negative values obtained in this case could be explained by the influence

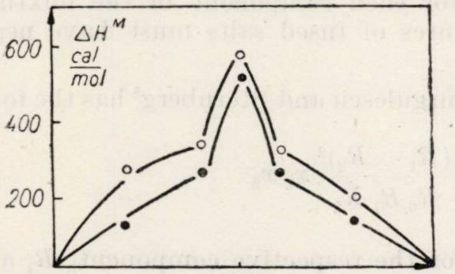


Fig. 3. — ○ at 650°; ● at 560°.

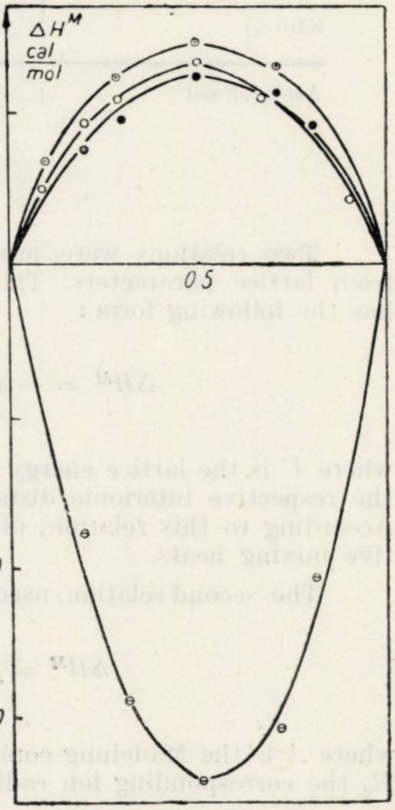


Fig. 4.— ⊙ (Br—Cl)K at 890°; ○ (Br—Cl)K at 810°; ● (Br—Cl)Na at 860°; ⊖ (Na—K)Br at 860°.

*Table 4*

**Heat of mixing of the (Br-Cl)Na system**

| NaBr($x_1$) | 0.2 | 0.3 | 0.5 | 0.7 | 0.8 |
|---|---|---|---|---|---|
| $\Delta H^M$ cal/mol | 30 | 38 | 50 | 45 | 37 |

---

[6] O. J. Kleppa, L. S. Hersh and J. M. Toguri, *Acta Chem. Scand.*, **17**, 2681 (1963).

[7] L. S. Hersh and O. J. Kleppa, *Trans. Faraday Soc.*, **59**, 1850 (1963).

of the cations exchange, which occurs during the mixing. As well as the two previous systems, these binary systems yield, by cooling, mixed crystals with a very visible minimum.

*Table 5*

**Heat of mixing of the (Na-K)Br system**

| KBr($x_1$) | 0.2 | 0.3 | 0.5 | 0.7 | 0.8 |
|---|---|---|---|---|---|
| $\Delta H^M$ cal/mol | −73 | −118 | −140 | −125 | −84 |

## DISCUSSIONS

Two relations were proposed for calculating the heat of mixing from lattice parameters. The first relation recommended by Kleppa, has the following form :

$$\Delta H^M = - x_1 (1 - x_1) U \left[ \frac{(d_1 - d_2)}{(d_1 + d_2)} \right]^2 \tag{4}$$

where $U$ is the lattice energy of the considered mixture, $d_1$ and $d_2$ being the respective interionic distances for each component of the mixture. According to this relation, all mixtures of fused salts must have negative mixing heats.

The second relation, used by Murgulescu and Sternberg[8] has the form

$$\Delta H^M = A \, \mathrm{Ne}^2 \frac{(R_1 - R_2)^2}{R_0 R_1 R_2} x_1 x_2 \tag{5}$$

where $A$ is the Madelung constant for the respective component, $R_1$ and $R_2$ the corresponding ion radii, and $R_0$ has the form

$$R_0 = x_1 R_1 + x_2 R_2. \tag{6}$$

From relation (5) it results, on the contrary, that all the mixtures of fused salts should possess positive heats of mixing.

For an exact computation of the heats of mixing the following components have to be considered :

— the ionic contribution
— the residual covalent energy
— the ion polarization energy

---

[8] I. G. Murgulescu and S. Sternberg, *Z. phys. Chem.* (*Leipzig*), **219**, 117 (1962).

- the repulsion energy due to partial superposition of the clouds of adjacent charges
- the vibratory energy at zero.

In our opinion, the ionic contribution and the ion polarization energy are most important. In this case, a relation of the form

$$\Delta H^{M} = Q_i - Q_p$$

should be valid, in which $Q_i$ represents the energy due to the ionic contribution and $-Q_p$ to the ion polarization energy.

Thus, the energy of mixing could have both negative values and positive ones, according to the values of the $Q_i$ and $Q_p$ energies and evidently whether one or the other of these two energies is prevalent.

Revue Roumaine de Chimie, **9**, 801–808 (1964)

# ESR-SPEKTREN EINIGER Cu(II)-VERBINDUNGEN *

P. SPACU, MARIETA BREZEANU, CONSTANȚA GHEORGHIU,
O. CONSTANTINESCU und I. PASCARU

Lehrstuhl für anorganische Chemie der Universität und Institut für Atomphysik der Akademie der RVR, Bukarest

*Eingegangen am 30. September 1964*

In vorliegender Arbeit werden die Ergebnisse dargestellt, die unter Anwendung der ESR-Methode an polykristallinen Pulvern einer Reihe von Komplexverbindungen von Cu(II) der Form: $[Cu\,X_n]\,H_{n-2}\cdot mA$ (wobei $X = Cl^-$ oder $Br^-$ und A eine organische Base ist); $[Cu\,A_2]\,X_2$ (mit A = Paludrin, X ein Anion wie $Cl^-$, $Br^-$, $SO_4^{2-}$, $SCN^-$) und von Verbindungen der Form $[Cu\,A_2\,X_2]$ (mit $X = Cl^-$, $J^-$, $SCN^-$ und A = eine organische Base) erzielt wurden. Die erzielten Ergebnisse führten zu einigen Schlußfolgerungen betreffend die Konstitution der oben genannten Verbindungen, wie auch über die, durch verschiedene Substitutionen im Molekül der Liganden, hervorgerufenen merklichen Änderungen in den ESR-Spektren.

Die Erforschung der Komplexverbindungen an Hand der ESR — eine in jüngster Zeit in steigendem Ausmaß angewandte Methode — ermöglicht die Ermittlung und Auswertung der durch den Austausch des Anions, des Liganden bzw. dessen Substituenten hervorgerufenen geringen Schwankungen.

In gleichem Maße liefern die ESR-Spektren von Monokristallen komplexer Verbindungen wertvolle Angaben über die Art der in diesen bestehenden chemischen Bindung.

Die Anwendung der ESR-Methode auf das Studium der Komplexverbindungen von Cu — in festem Zustande bzw. in verschiedenen Lösungsmitteln — bildete das Thema zahlreicher Forschungsarbeiten. [1-9]

In vorliegender Arbeit werden die Ergebnisse dargestellt, die unter Anwendung der oben genannten Methode an polykristallinen

---

* Diese Arbeit wurde an der 8. I.C.C.C. Wien, 7.—11. September 1964 mitgeteilt.

[1] E. H. Carlsen und R. D. Spence, *J. Chem. Phys.*, **24**, 471 (1954).

[2] A. H. Maki und B. R. McGarvey, *J. Chem. Phys.*, **29**, 31 (1958).

[3] E. M. Roberts und W. S. Koski, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 3006 (1960).

[4] H. R. Gersmann und J. D. Swalen, *J. Chem. Phys.*, **36**, 3221 (1962).

[5] A. K. Piskunov und Mitarb., *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, **130**, 1284 (1960).

[6] A. V. Ablov, I. V. Iablokov und I. I. Jern, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, **141**, 343 (1961).

[7] G. Schoffa, O. Ristan und B. E. Wahler, *Z. Phys. Chem.*, **215**, 203 (1960).

[8] Zenemon Mizuno, On Matzumura und Kenji Fukuda, *Mem. Fac. Sci., Kyushu Univ. Ser. B.*, **2**, 13 (1956).

[9] H. C. Allem Jr., G. F. Kokoszka und R. G. Inskeep, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 1023 (1964).

Pulvern einer Reihe von Komplexverbindungen von Cu(II) der Form $[CuX_n]H_{n-2} \cdot mA$ (wobei $X = Cl^-$ oder $Br^-$ und A eine organische Base ist); $[CuA_2]X_2$ (mit A = Paludrin, X = ein Anion wie $Cl^-$, $Br^-$, $SO_4^{2-}$, $SCN^-$) und von Verbindungen der Form $[CuA_2X_2]$ (mit $X = Cl^-$, $J^-$, $SCN^-$ und A = eine organische Base) erzielt wurden.

Die meisten an Hand dieser Methode von uns untersuchten Verbindungen wurden auf ihre Herstellungs- und Anwendungsmöglichkeiten sowie auf ihre Eigenschaften geprüft. [10, 11, 12]

## EXPERIMENTELLER TEIL

Die ESR-Spektren wurden mittels eines von IFA, Bukarest [13] gebauten Spektrographen aufgenommen, dessen Magnetenfeld-Modulation 171 kHz betrug. Die Empfindlichkeit des Spektrographen beträgt $3-4 \cdot 10^{11}$ Spin/Oe, bei stabilisierter Frequenz des Klystrons und des Magnetfeldes. Zur Durchführung der Versuche diente ein rechteckiger Hohlraum mit Modul $H_{102}$ bei Zimmertemperatur. Für die Bestimmung des g-Faktors wurde als Marker DPPH benützt.

## AUSWERTUNG DER ERGEBNISSE

Im folgenden seien die an Hand der verschiedenen Verbindungstypen erzielten Ergebnisse besprochen.

Die Komplexverbindungen des Typs $[CuX_4]\ H_{n-2} \cdot mA$ weisen im allgemeinen ausgesprochen asymmetrische Resonanzspektren ohne Hyperfeinstruktur auf (Bild 1a ; 1b ; 1c), wobei die Werte des spektroskopischen Aufspaltungsfaktors jenen des freien Elektrons überlegen sind.

Die Werte des g-Faktors sowie jene der, zwischen Maximal- und Minimalwert der ersten Derivate des Spektrums gemessenen, Linienbreite ΔH sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

*Tabelle 1*

**Parameter der ESR-Spektren an Verbindungen der Form** $[CuX_n]\ H_{n-2} \cdot mA$

| | g | ΔH in Oe |
|---|---|---|
| $[CuCl_4]\ H_2 \cdot 2An$ | $2{,}12_3$ | 168 |
| $[CuCl_4]\ H_2 \cdot 2Tolud.$ | $2{,}12_7$ | 143 |
| $[CuCl_4]\ H_2 \cdot 2Bzd$ | $2{,}12_7$ | 182 |
| $[CuCl_4]\ H_2 \cdot 2Tlid$ | $2{,}06_4$ | 68 |
| $[CuCl_4]\ H_2 \cdot en$ | $2{,}12_0$ | 185 |
| $[CuCl_4]\ H_2 \cdot 2Py$ | $2{,}13_0$ | 179 |
| $[CuCl_4]\ H_2 \cdot 2p\text{-phend}$ | $2{,}13_1$ | 187 |
| $[CuCl_4]\ H_2 \cdot 2Pald.$ | $2{,}18_0$ | 256 |
| $[CuBr_3]\ H_2 \cdot Pald$ | $2{,}08_5$ | 230 |

---

[10] P. Spacu, V. Voicu und I. Pascaru, *J. Chim. Phys.*, **1963**, 368.

[11] G. Spacu, *Bul. Soc. Ştiinţe Cluj*, **3**, 16 (1926).

[12] G. Spacu und C. Gh. Macarovici, *Z. analyt. Chem.*, **102**, 350 (1935).

[13] I. Pascaru, *Nuclear Instr. and Methods*, **26**, 333 (1964).

Aus einer Gegenüberstellung von Resonanzspektren der Verbindungen dieser Art und zwar mit Anilin, *o*-Toluidin, *p*-Phenylendiamin, Benzidin, Äthylendiamin und Pyridin geht hervor, daß die jeweiligen Werte der g-Faktoren praktisch gleich sind, wobei jene der ΔH-Breiten jeweils ziemlich nahe aneinander liegen und nur geringe Schwankungen aufweisen.

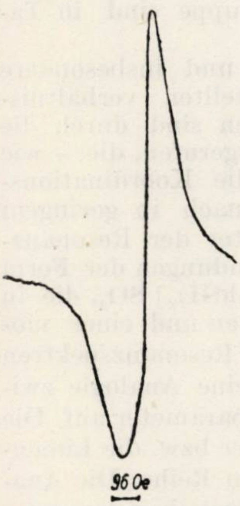


Bild 1a. — ESR-Spektrum der Verbindung $[CuCl_4]H_2$ 2 An.

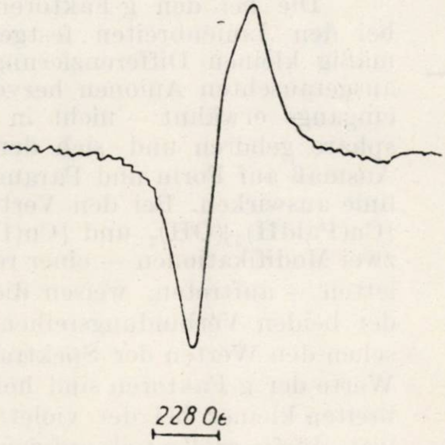


Bild 1b. — ESR-Spektrum der Verbindung $[CuCl_4]H_2$ 2 Bzd.

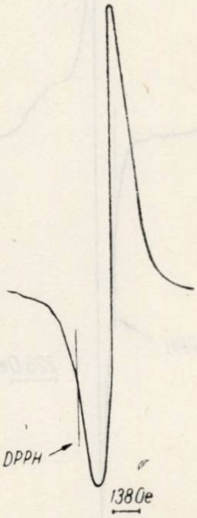


Bild 1c. — ESR-Spektrum der Verbindung $[CuCl_4]H_2$ en.

Die einzelnen in das Molekül des Liganden eingeführten Substituenten sowie der Austausch des Liganden selbst, führen demnach zu keinen hervorstechenden Änderungen der Resonanzspektren, was besagt, daß diese Moleküle außerhalb der Koordinationssphäre liegen und nur Effekte II. Ordnung in den Resonanzspektren hervorrufen. Gleichfalls kann darauf geschlossen werden, daß das ungepaarte Elektron keine Verschiebung infolge einer Wechselwirkung mit dem System der π-Elektronen der Liganden erfährt.

Etwas unterschiedlich ist das Verhalten der Verbindungen mit Tolidin und Paludrin. Bei $[CuCl_4]H_2.2Tlid$ sind sowohl g-Faktor als auch Linienbreite etwas kleiner als bei den anderen Verbindungen desselben Typs, wobei das Signal einen bei 230 Oe gegenüber dem Absorptionsmaximum liegenden Wendepunkt aufweist. Es könnte dies auf einen Ansatz zu der Auflösung der dem Cu zuzuschreibenden Hyperfeinstruktur zurückgeführt werden (Bild 2).

Den anderen Komplexen gegenüber weisen die Paludrinverbindungen : $[CuCl_4]H_2 \cdot 2Pald$ und $[CuBr_3]H \cdot Pald$ etwas unterschiedlichere g-Faktoren und etwas größere Linienbreiten auf.

Die Verbindungen der Form $[CuA_2]X_2$ (wo A Paludrin bezeichnet) weisen eine einzige, asymmetrische Resonanzlinie auf, wobei die jeweiligen Werte der spektroskopischen Aufspaltungsfaktoren ziemlich nahe aneinander liegen und höher als jene des freien Elektrons sind. Die Werte der Spektralparameter der eizelnen Komplexe dieser Gruppe sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

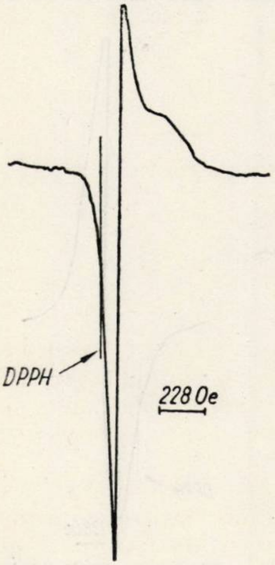


Bild 2. — ESR-Spektrum der Verbindung $[CuCl_4]H_2$ 2 Tlid.

Die bei den g-Faktoren und insbesondere bei den Linienbreiten festgestellten verhältnismäßig kleinen Differenzierungen sind durch die ausgetauschten Anionen hervorgerufen, die — wie eingangs erwähnt — nicht in die Koordinationssphäre gehören und sich demnach in geringem Ausmaß auf Form und Parameter der Resonanzlinie auswirken. Bei den Verbindungen der Form $[Cu(PaldH)_2](OH)_2$ und $[Cu(PaldH)_2]\ SO_4$, die in zwei Modifikationen — einer roten und einer violetten — auftreten, weisen die Resonanzspektren der beiden Verbindungsreihen eine Analogie zwischen den Werten der Spektralparameter auf. Die Werte der g-Faktoren sind höher bzw. die Linienbreiten kleiner bei der violetten Reihe. Die Analogie dürfte großenteils auf den zwischen den paramagnetischen Eigenschaften und der Farbe der Stoffe bestehenden Zusammenhang zurückzuführen sein, der Unterschied zwischen der roten und violetten Reihe hingegen auf die unterschiedlichen Bindungsmöglichkeiten der beiden Paludrinmoleküle im Komplexion bzw. auf die relative Lage der beiden Radikale (*p*-Chlorphenyl und Isopropyl).

Die Resonanzspektren der Komplexe dieser Gruppe weisen im allgemeinen asymmetrische Linien auf. Die Asymmetrie ist durch die Anisotropie des g-Faktors in diesen Verbindungen bedingt. Bemerkenswert ist die Gegenläufigkeit der Asymmetrie dieser Verbindungen dem $CuSO_4$ gegenüber. Bezeichnet man mit $h_1$ die Amplitüde des Kurvenzweigs, auf dem der Marker (DPPH) auftritt und mit $h_2$ die Amplitüde des andern Zweiges, ist die Asymmetrie dieser Verbindungen $h_1 > h_2$, während bei polykristallinem $CuSO_4$ vielmehr $h_1 < h_2$.

Dem Ausmaß der Asymmetrie bei den Spektren der einzelnen Verbindungen dieser Gruppe nachgehend (und unter Zugrundlegung des Verhältnisses $h_1 : h_2$ als Kenngröße der Asymmetrie) wurde festgestellt, daß die ausgesprochenste Asymmetrie bei den Verbindungen der violetten Reihe auftritt, während die geringste bei den ESR-Spektren der Verbindungen in der roten Reihe beobachtet wurde (Tabelle 2).

Die Verbindungen des Typs $[CuA_2X_2]$ weisen unterschiedliche ESR-Spektren auf. Bei der Verbindung $[CuAn_2Cl_2]$ wurde ein asymmetrisches Spektrum mit Hyperfeinstruktur ermittelt, mit $g = 2{,}05_4$ im

Punkte an dem die Derivate der Kurve gleich Null wird, mit 4 unvollständig aufgelösten Komponenten und einer Aufspaltungskonstante von ~ 96 Oe (Bild 3a). Die beobachtete Hyperfeinstruktur kann der Wechselwirkung zwischen dem ungepaarten Elektron und den $^{63}$Cu- und $^{65}$Cu-Kernen (I = 3/2) zugeschrieben werden. Da die magnetischen Kernmomente der beiden Isotope größenmäßig nahe liegen, können die Aufspaltungen an den jeweiligen Isotopen nicht getrennt werden, wobei eine Aufspaltung in 4 Komponenten zu erwarten ist.

*Tabelle 2*

**Parameter der ESR-Spektren bei den Verbindungen der Form** $[CuA_2]X_2$

| | g | ΔH in Oe |
|---|---|---|
| $[Cu(PaldH)_2]$ $(OH)_2$-violett | $2{,}07_7$ | 100 |
| $[Cu(PaldH)_2]$ $(OH)_2 \cdot 8H_2O$-rot | $2{,}07_2$ | 135 |
| $[Cu(PaldH)_2]$ $SO_4$-rot | $2{,}05_3$ | 134 |
| $[Cu(PaldH)_2]$ $SO_4$-violett | $2{,}07_8$ | 115 |
| $[Cu(PaldH)_2]$ $(SCN)_2$-violett | $2{,}07_3$ | 104 |
| $[CuPald_2]$-violett | $2{,}07_7$ | 100 |
| $[Cu(PaldH)_2]$ $Br_2$-violett | $2{,}06_7$ | 80 |

Ein ähnliches Resonanzspektrum wurde an der Verbindung mit *m*-Toluidin erhalten (Bild 3b); dieses weist eine von der Wechselwirkung mit den $^{63}$Cu- und $^{65}$Cu-Kernen herrührende Hyperfeinstruktur mit einer Aufspaltungskonstante von ~ 95 Oe auf, bei einem g-Faktor von $2{,}06_0$. Dabei wird eine etwas schwächere Auflösung des Modells der Hyperfeinstruktur und eine etwas größere Gesamtbreite als bei der Verbindung mit Anilin beobachtet.

Das ESR-Spektrum der Verbindung $[Cu(o\text{-}Phend)_2Cl_2]$ weist eine einzige asymmetrische Linie mit verkümmerter Hyperfeinstruktur in Form eines Wendepunktes auf, bei einem spektroskopischen Aufspaltungsfaktor $g = 2{,}07_2$ und einer (zwischen den Spitzen gemessenen) Linienbreite von 190 Oe (Bild 3c).

Ein ähnliches Spektrum wurde auch an der Verbindung $[Cu(p\text{-}Phenylendiamin)_2Cl_2]$ ermittelt, daran eine einzige asymmetrische Linie und keinerlei Spuren einer unaufgelösten Hyperfeinstruktur beobachtet wurde; $g = 2{,}07_2$, Lininenbreite 217 Oe (Bild 3d).

Aus dem weiter oben Ausgeführten geht hervor, daß verschiedene im Molekül des Liganden vorgenommene Substitutionen — darunter einige angeführt seien — Änderungen der Kennzeichen der ESR-Spektren nach sich ziehen.

Die Einführung in *ortho-* oder *para-* einer Aminogruppe in das Anilinmolekül, führt — wohl infolge der Verbreiterung der Resonanzlinie — zur Verwischung der Hyperfeinstruktur.

Eine etwas schwächere Auswirkung wurde bei der Einführung in *meta* — der Gruppe-$CH_3$ — verzeichnet (beispielsweise bei der Verbindung mit *m*-Toluidin); es stimmt dies gut mit den von Piskunov und Mitarbeitern erzielten Ergebnissen überein, [5] die an anderen Cu-Verbin-

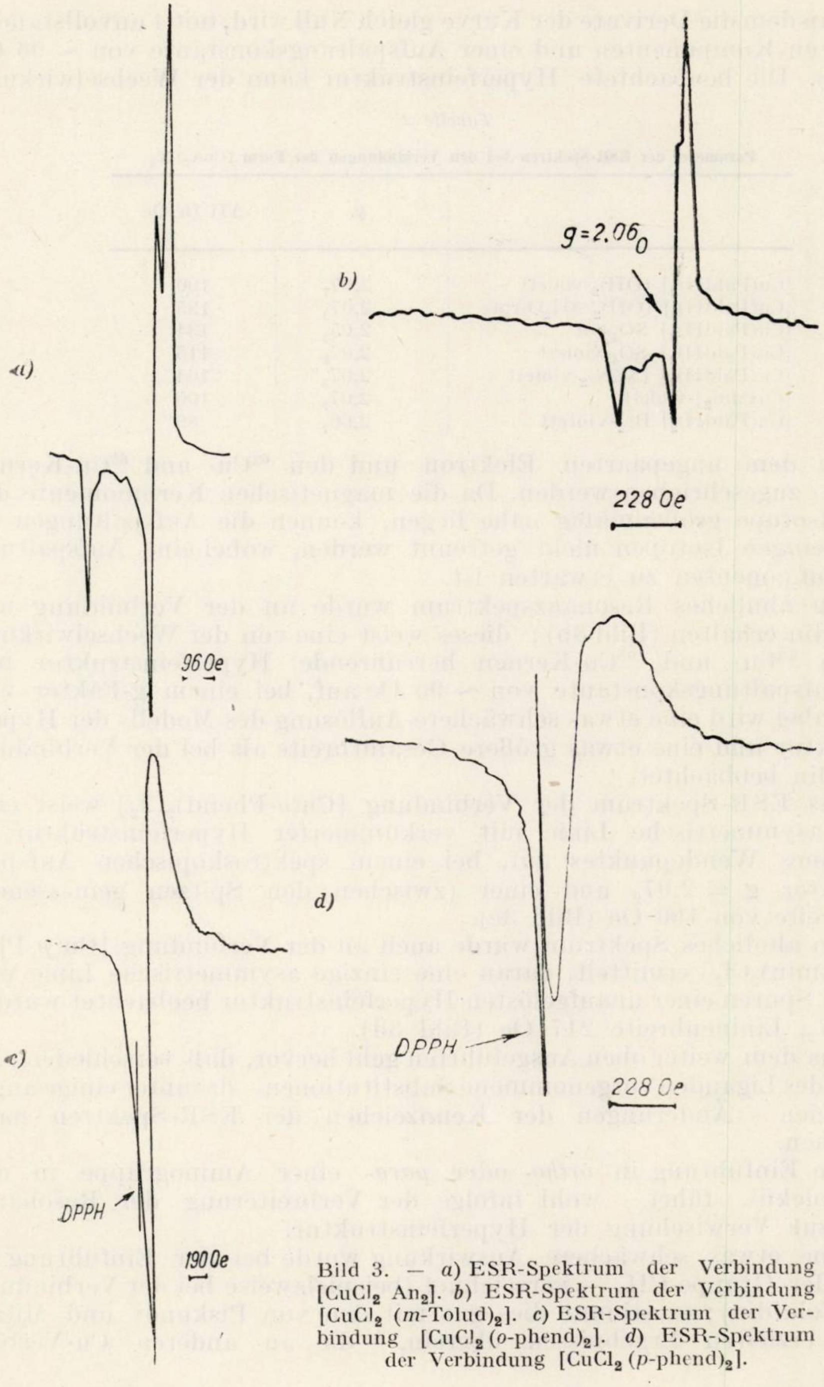


Bild 3. — *a*) ESR-Spektrum der Verbindung $[CuCl_2 An_2]$. *b*) ESR-Spektrum der Verbindung $[CuCl_2 (m\text{-Tolud})_2]$. *c*) ESR-Spektrum der Verbindung $[CuCl_2 (o\text{-phend})_2]$. *d*) ESR-Spektrum der Verbindung $[CuCl_2 (p\text{-phend})_2]$.

dungen feststellten, daß die *meta*-Substituenten in den Molekülen der Liganden sich schwächer auf die ESR-Spektren auswirken.

Die durch verschiedene Substitutionen im Molekül des Liganden hervorgerufenen merklichen Änderungen in den ESR-Spektren der Verbindungen weisen auf die Anwesenheit dieser Moleküle in der Koordinationssphäre hin, sowie auf die Verschiebung des ungepaarten Elektrons infolge seiner Wechselwirkung mit dem System der π-Elektronen der Liganden.

Eine andere, demselben Typ angehörende, jedoch durch die Art des koordinierten Liganden abweichende Verbindung ist [Cu(PaldH)Cl$_2$]. Das ESR-Spektrum weist eine unvollständige aufgelöste Hyperfeinstruktur mit nur zwei teilweise aufgelösten Linien auf, die von der Wechselwirkung zwischen dem ungepaarten Elektron und dem magnetischen Moment der $^{63}$Cu- und $^{65}$Cu-Kernen (I = 3/2) herrührt (Bild 4). Dabei beträgt der g-Faktor 2,05$_7$ und die Trennung zwischen den beiden Linien ~186 Oe. Die bei dem Spektrum dieser Verbindung ermittelten wesentlichen Änderungen sprechen für eine Wechselwirkung mit dem Halogen in der Koordinationssphäre und führen zur Formulierung [Cu(PaldH)Cl$_2$].

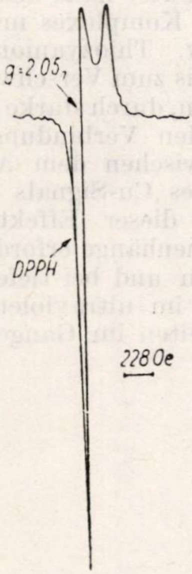


Bild 4. — ESR-Spektrum der Verbindung [CuCl$_2$ (paldH)].

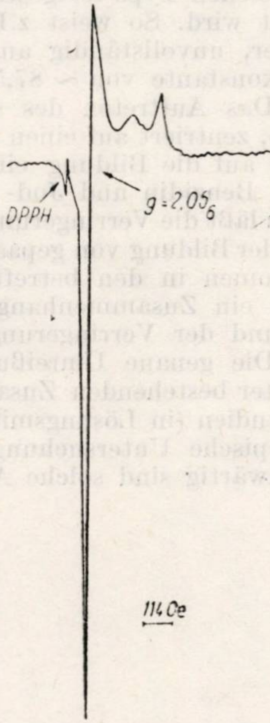


Bild 5. — ESR-Spektrum der Verbindung [Cu(SCN)$_2$ Bzd].

Die unternommenen Forschungsarbeiten über ESR-Spektren an Monokristallen und Lösungen werden weitere eingehende Angaben liefern.

Interessant sind die ESR-Spektren der Verbindungen mit Benzidin und Tolidin. So weist das Spektrum von [CuBzdCl$_2$] eine Hyperfeinstruktur auf, die von der Wechselwirkung mit den $^{63}$Cu- und $^{65}$Cu-Kernen herrührt, teilweise aufgelöst ist, mit einer Aufspaltungskonstante von ~ 89 Oe und einem g = 2,06$_7$.

Ein etwas komplexeres Spektrum wurde bei [CuBzd(SCN)$_2$] ermittelt, gekennzeichnet durch eine vom Cu herrührende asymmetrische, unvollständig aufgelöste Hyperfeinstruktur mit der Auflösungskonstante von ~ 87 Oe, einem g = 2,05$_6$ und einem auf den Wert g = 2,003 zentrierten schmalen Signal wie jenes des freien Radikals (Bild 5).

Bei der Verbindung [$CuBzdJ_2$] weisen die Spektren ein schmales Signal mit g = 2,003 eine ΔH von der Größenordnung einiger Gauß sowie die schwache Spur eines Signals, das von Cu herrühren dürfte, auf.

Ein ähnliches Verhalten wird bei den Spektren der Verbindungen des gleichen Typs festgestellt, bei denen jedoch als Ligand Tolidin eingesetzt wird. So weist z.B.[$CuTlid(SCN)_2$] ein Spektrum mit asymmetrischer, unvollständig aufgelöster Hyperfeinstruktur mit der Aufspaltungskonstante von ~ 87,5 Oe auf.

Das Auftreten des schmalen Signals (von nur einigen wenigen Gauß), zentriert auf einen g-Faktor nahe demjenigen des freien Radikals, dürfte auf die Bildung eines Komplexes mit Ladungsübertragung zwischen Benzidin und Jod- bzw. Thiozyanionen hinweisen. Andererseits jedoch läßt die Verringerung bis zum Verschwinden des Signals, die Hypothese der Bildung von gepaarten, durch starke Austauschkräfte gebundenen Cu-Atomen in den betreffenden Verbindungen aufkommen. Gleichfalls dürfte ein Zusammenhang zwischen dem Auftreten des schmalen Signals und der Verringerung des Cu-Signals bestehen.

Die genaue Umreißung dieser Effekte, ihrer Ursachen und der darunter bestehenden Zusammenhänge erfordert jedoch zusätzliche Resonanzstudien (in Lösungsmitteln und bei tiefen Temperaturen) und spektroskopische Untersuchungen im ultravioletten und infraroten Bereich. Gegenwärtig sind solche Arbeiten im Gange.

Revue Roumaine de Chimie, **9**, 809–814 (1964)

# ÉTUDES GALVANOSTATIQUES SUR LA PASSIVITÉ DES ACIERS INOXYDABLES DU TYPE 18 Cr — 8 Ni

I. G. MURGULESCU et IRINA CORNEA

Centre de recherches de Chimie-Physique de l'Académie de la République
Populaire Roumaine, Str. Dumbrava Roșie, 23, Bucarest

*Reçu le 17 juillet 1964*

Les auteurs ont essayé de mettre en évidence l'influence de la composition structurale de l'alliage sur la tendance de celui-ci vers la passivation. A cette fin ils ont utilisé des échantillons qui avaient, pour la même composition chimique, des structures à proportions variables des phases $\gamma$ et $\delta$. A l'aide des essais par voie galvanostatique on a établi le temps et l'intensité critiques de courant qui sont nécessaires pour la passivation totale de l'acier. Les résultats fournis par les essais faits en milieu d'acide sulfurique, avec ou sans addition du NaCl, ont conduit à la conclusion que la présence de la ferrite $\delta$ a une influence favorable sur la capacité de passivation de l'acier austénitique.

Le problème de la passivité des aciers au chrome et au nickel a été étudié par divers chercheurs.[1–5]

L'influence des divers éléments d'alliage, aussi bien que celle des paramètres des solutions sur la passivation, est présentée dans un grand nombre de travaux existants. Au contraire, l'effet de la structure ou plutôt des constituants structuraux de l'alliage sur la capacité de passivation de ces aciers n'a été étudié que bien plus rarement.[6,7] Les études concernant la structure ont traité surtout des problèmes de corrosion intercristalline, de corrosion sous tension ou de corrosion par piqûres, c'est-à-dire des domaines pour lesquels l'importance des hétérogénéités structurales était susceptible d'apparaître, dès le début, plus évidente.

Les études sur le rôle des diverses phases de l'alliage dans la passivité ne sauraient être concluantes aussi longtemps qu'on n'a pas fait des essais sur des échantillons qui, tout en possédant la même composition chimique, aient des structures différentes. Dans le présent travail, nous avons tâché, justement à cette fin, d'étudier l'influence que la solution solide $\delta$ (ferrite) exerce sur la cinétique de la passivation de l'acier inoxydable du

---

[1] G. M. Schmid et N. Hackerman, *J. Electrochem. Soc.*, **108**, 741 (1961).
[2] Y. M. Kolotyrkin, *Z. Elektrochem.*, **61**, 664 (1958).
[3] I. G. Murgulescu et O. Radovici, *Z. phys. Chem.* (*Leipzig*), **214**, 288 (1960).
[4] A. Desestret et M. Froment. *Corrosion et Anticorrosion*, **12**, 3 (1964).
[5] J. M. Defranoux, *Corrosion Sci.*, **3**, 75 (1963).
[6] M. A. Streicher, *Corrosion*, **19**, 272t (1963).
J. W. Flowers, F. H. Beck et M. G. Fontana, *Corrosion*, **19**, 186t (1963).

type austénitique. En vue d'éclaircir l'effet de la phase δ, nous avons utilisé des échantillons provenant du même acier, et n'en différant qu'au point de vue structural.

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

Dans nos essais, nous avons utilisé un acier inoxydable ayant la composition suivante :

0,12 % C ; 0,8 % Mn ; 1,55 % Si ; 20 % Cr ; 9,17 % Ni ; 0,27 % Ti.

A l'état d'équilibre à la température ambiante, sa structure doit contenir la solution solide γ (austénite), et environ 15 % de solution solide δ (ferrite). Dans la figure 1, on peut voir la ferrite dans la masse d'austénite.

En appliquant un traitement thermique convenable (trempes à 1050°, 1100° et 1150° dans l'eau), nous avons obtenu une mise en solution de la phase δ, donc des structures à teneur de plus en plus forte en austénite (voir dans les fig. 2, 3, 4 les micrographies A, B, C).

De cette façon, pour une même composition chimique, nous avons pu obtenir des structures à diverses proportions entre les phases, ce qui nous a permis d'étudier leur influence sur la cinétique de la passivation.

Les recherches ont été effectuées dans une cellule d'électrolyse où l'acier soumis à l'étude après avoir été poli, dégraissé, lavé, constituait l'anode (1 cm$^2$) et où une électrode en platine en était la cathode. Les essais, faits avec une source de courant stabilisée, ont été exécutés d'après la méthode galvanostatique. La variation des potentiels, mesurée à l'aide d'une électrode de référence au calomel et jonction avec l'électrode d'acier par un tube capillaire Haber-Luggin, a été enregistrée sur un oscillographe cathodique. Les essais ont été faits dans une solution normale d'acide sulfurique sans ou avec addition, soit de 0,01 N NaCl soit de 0,1 N NaCl, préparée avec substances p.a. et avec de l'eau bidistillée. La température de travail était maintenue constante au moyen d'un thermostat Wobser. Avant de commencer les essais mêmes, on avait éloigné tout l'oxygène de la cellule en faisant barboter pendant 36 heures un courant d'hydrogène, préparé dans un électrolyseur et puis purifié.

## RÉSULTATS

Le potentiel stationnaire de l'acier soumis aux essais dans une solution de $H_2SO_4N$ est d'environ −330 mV et reste le même pour les trois types de structures. Lors de la passivation anodique, sous courant constant, les trois formes de l'acier essayé, se sont comportées de la manière suivante :

Dans une solution de $H_2SO_4N$, les oscillogrammes obtenus ont, dans tous les cas, la même allure (quelle que soit la structure de l'acier), à savoir celle de la figure 5. Au moment de l'application du courant, on observe un petit saut de potentiel d'environ 150 mV, le même pour toutes les structures et correspondant au chargement électrique de la double couche. Le courant utilisé à cette fin étant très faible par rapport à celui ultérieurement consommé pour la passivation, tout le courant peut être considéré comme ayant été utilisé pour la passivation.

Il faut remarquer, en outre, que le potentiel qu'atteint l'acier à l'état passif et auquel il se maintient, a la même valeur, d'environ + 1250 mV, pour toutes les structures étudiées.

C'est toujours la figure 5 qui permet d'observer que dans les conditions d'une passivation anodique il faut, pour obtenir la passivation totale, appliquer une densité de courant extérieur de 6 mA/cm², durant un temps ($t_p$) de 4 s. Bien que l'allure des courbes soit la même pour tous les échantillons, les valeurs enregistrées sont différentes pour chacune des structures étudiées. En portant les diverses valeurs que prend $t_p$ en fonction de la variation de la densité de courant, on obtient les courbes de la figure 6.

En traçant un autre diagramme (fig. 7) avec les valeurs de la densité de courant en fonction de $1/t_p$, on obtient les droites qui expriment et confirment la relation trouvée par U. Frank entre le temps nécessaire pour la passivation et le courant employé à cette fin :

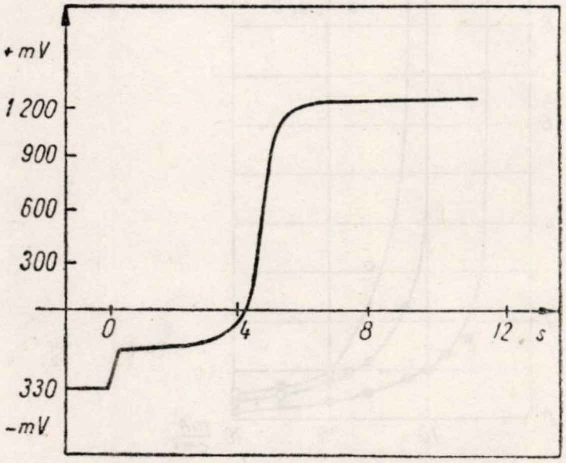


Fig. 5. — Oscillogramme de la passivation de l'acier A (austénito-ferritique) dans une solution de $H_2SO_4N$ ; $i = 6$ mA.

$$(i - i_0)\, t_p = K$$

où

$i$ — désigne la densité de courant à laquelle le métal est soumis ;
$i_0$ — la densité de courant minimum, au-dessous de laquelle l'alliage ne subit pas de passivation (c'est la densité critique de courant) ;
$t_p$ — le temps durant lequel le courant $i$ peut produire la passivation du métal.

En ajoutant des ions $Cl^-$ (sous forme de NaCl) à des concentrations de 0,01 N et 0,1 N, on constate que la passivation s'obtient, en général, plus difficilement. Après l'addition de 0,01 N NaCl, l'allure de la courbe est celle de la figure 8 ; elle présente, au commencement, de très fréquents sauts de potentiel, dus à la formation et à la destruction alternative de la pellicule passive, jusqu'au moment où, le nombre des points à potentiel plus élevé l'emportant sur les autres, l'état de la surface devient uniforme et le potentiel se maintient dans le domaine passif. La présence des ions $Cl^-$ modifie les constantes des courbes qui expriment la capacité de passivation des aciers, ce que l'on remarque dans la figure 9. Les comportements relatifs des trois structures restent, toutefois, sensiblement diffé-

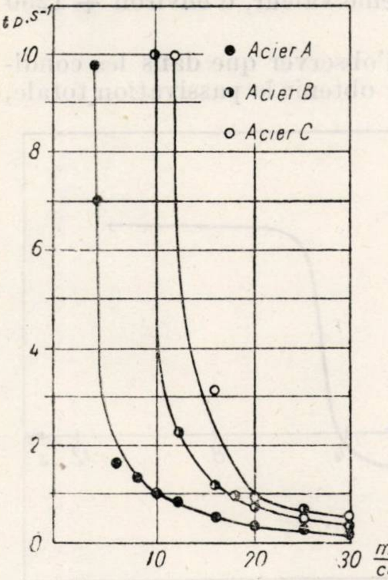


Fig. 6. — Variation du temps ($t_p$) en fonction de la densité de courant $i$ nécessaire pour une passivation totale.

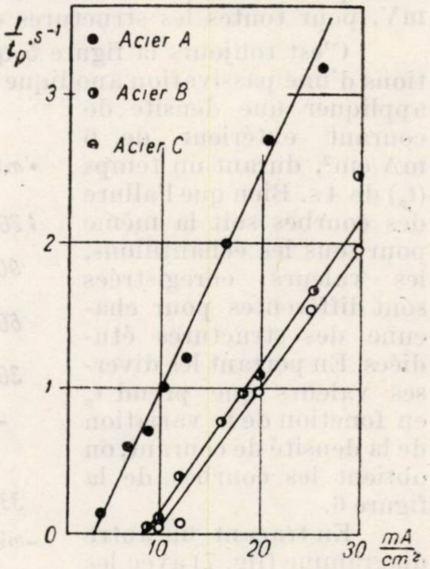


Fig. 7. — Variation de $1/t_p$ en fonction de la densité de courant nécessaire pour une passivation totale.

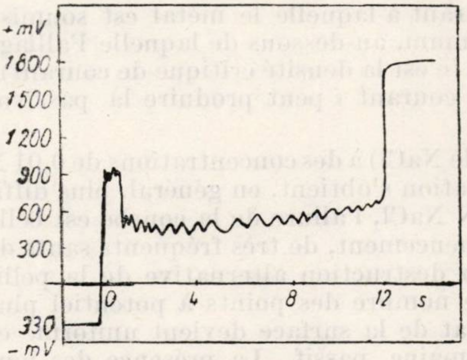


Fig. 8. — Oscillogramme de la passivation de l'acier C (austénitique) dans une solution de $H_2SO_4N + 0{,}1\ NNaCl$ ; $i = 12$ mA.

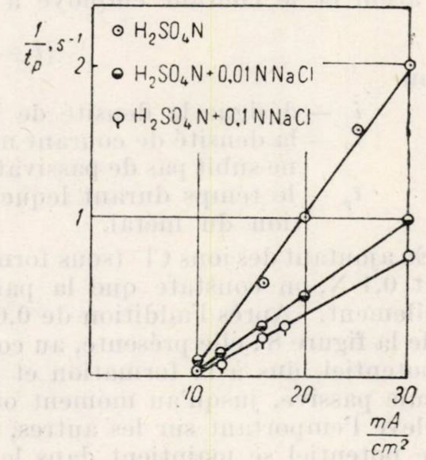


Fig. 9. — Influence de la concentration des ions $Cl^-$ sur les valeurs de $1/t_p$ (Acier C — austénitique).

rents même dans les conditions des additions de sel (NaCl). Dans la figure 10 sont représentés les résultats obtenus pour les trois aciers en présence de 0,01 N NaCl.

L'apparition de la passivité secondaire a été observée pour toutes les structures à des valeurs assez grandes du courant (p. ex. 90 mA). La figure 11 donne comparativement les comportements des deux aciers à structures extrêmes.

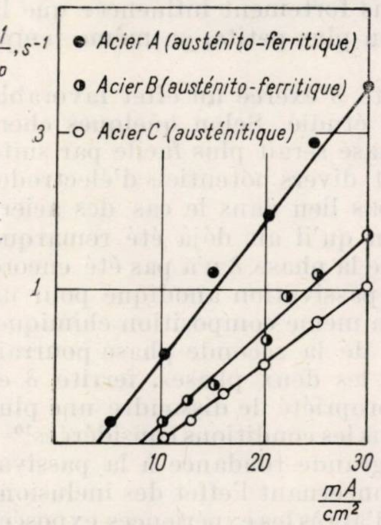


Fig. 10. — Influence des ions $Cl^-$ sur la variation de $1/t_p$. Solution $H_2SO_4N + 0,01$ N NaCl.

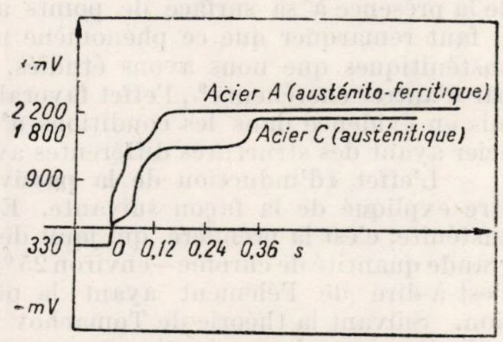


Fig. 11. — Influence de la structure de l'acier sur le temps nécessaire pour l'apparition de la passivité secondaire, $i = 90$ mA.

Pour toutes ces conditions, nous avons calculé les valeurs de la constante $K$ en coulombs par centimètre carré, représentant la quantité d'électricité nécessaire pour la passivation totale, que l'on trouve ci-dessous, dans le tableau 1.

*Tableau 1*

| Solution | Acier | K coulombs/cm² |
|---|---|---|
| $H_2SO_4$ | $A$ $(\gamma + \delta)$ | 0,0077 |
| | $B$ $(\gamma + \delta)$ | 0,008 |
| | $C$ $(\gamma)$ | 0,009 |
| $H_2SO_4 + 0,01$ N NaCl | $A$ $(\gamma + \delta)$ | 0,011 |
| | $B$ $(\gamma + \delta)$ | 0,015 |
| | $C$ $(\gamma)$ | 0,021 |

## DISCUSSIONS

Les données présentées dans ce travail permettent de voir que les phases existantes dans l'alliage ont des effets différents sur la cinétique de la passivation anodique sous courant constant. Bien que l'allure générale des courbes galvanostatiques de passivation soit la même pour tous les matériaux étudiés, il est facile de constater que la présence de la ferrite δ dans l'alliage conduit à une passivation plus rapide ; en effet, la quantité d'électricité nécessaire est moindre (la valeur de la constante $K$ augmente de 0,0077 à 0,008 et même à 0,009 au fur et à mesure que la phase δ diminue dans l'alliage jusqu'à la disparition).

La densité critique de courant est plus fortement influencée que la constate $K$ ; en effet, elle devient de plus en plus petite, en même temps que la diminution de la ferrite δ.

Il s'ensuit que la présence de la ferrite δ exerce un effet favorable sur la tendance à la passivation de l'acier étudié. Selon quelques chercheurs[8] la corrosion de l'acier a l'état biphasé serait plus facile par suite de la présence à sa surface de points ayant divers potentiels d'électrode. Il faut remarquer que ce phénomène n'a pas lieu dans le cas des aciers austénitiques que nous avons étudiés. Bien qu'il ait déjà été remarqué par d'autres chercheurs[9], l'effet favorable de la phase δ n'a pas été encore mis en évidence dans les conditions d'une passivation anodique pour un acier ayant des structures différentes avec la même composition chimique.

L'effet «d'induction de la passivité» de la seconde phase pourrait être expliqué de la façon suivante. Entre les deux phases, ferrite δ et austénite, c'est la première qui jouit de la propriété de dissoudre une plus grande quantité de chrome—environ 25 % dans les conditions considérées[10]— c'est-à-dire de l'élément ayant la plus grande tendance à la passivation. Suivant la théorie de Tomachov [11] concernant l'effet des inclusions cathodiques sur la passivation, tout comme d'après les expériences exposées ci-dessus, ce fait entraîne une plus forte tendance naturelle vers la passivation de l'acier contenant de la ferrite. Cette propriété se maintient même au cas où la solution contient un petit nombre d'ions $Cl^-$. A des concentrations plus fortes, l'effet favorable de la phase δ ne se fait plus sentir, parceque, dans ce cas, l'accent se pose sur la destruction et la reconstruction de plus en plus difficile de la pellicule, ce qui fait que la passivation ne puisse plus se produire qu'au moyen de plus grandes quantités d'électricité. Les différences entre les quantités d'électricité utilisée pour la passivation des structures considérées ne sont plus sensibles.

Remarquons encore que, même lorsque les conditions de la passivité secondaire sont atteintes, l'action de la ferrite δ continue de se manifester, à savoir, on constate une plus grande tendance vers la passivation secondaire dans le cas des structures à plus grande teneur en ferrite δ. Pour celles-ci, le temps de transition à l'état de passivité secondaire n'est que de 0,12 s par rapport à 0,36 s pour l'acier purement austénitique, dans le cas d'un même courant de 90 mA.

Pour conclure, en se fondant sur les études galvanostatiques effectuées on peut affirmer que la présence de la ferrite dans l'acier à structure austénitique augmente, dans les milieux étudiés, la capacité de passivation de l'alliage.

---

[8] H. H. Uhlig, *Corrosion*, **19**, 231t (1963).

[9] V. Cihal et M. Prazak, *J. Iron Steel Inst.*, **193**, 360 (1959).

[10] H. Shirley, *J. Iron Steel Inst.*, **174**, 242 (1953).

[11] N. D. Tomasov, *Corrosion*, **14**, 229t (1958).

Revue Roumaine de Chimie, 9, 815–818 (1964)

# ÊLECTROMIGRATION DU LITHIUM DANS LES NITRATES ALCALINS FONDUS

I. G. MURGULESCU et D. TOPOR

Centre de Recherches de Chimie-Physique de l'Académie
de la République Populaire Roumaine,
Str. Dumbrava Roșie, 23, Bucarest

*Reçu le 1^er^ août 1964*

On a étudié l'électromigration de l'ion de lithium dans les nitrates fondus de sodium, potassium, rubidium et césium. On s'est servi d'une cellule formée de deux compartiments à électrodes réunis par un tube rempli de poudre de $SiO_2$ et de nitrate alcalin. On a tâché de déterminer la distance parcourue par les ions de lithium, sous l'action d'un champ électrique, dans ces milieux liquides, à 450°C. On a constaté que la mobilité du lithium dans les nitrates alcalins décroît depuis le $NaNO_3$ jusqu'à $CsNO_3$ et que la mobilité du lithium dans les nitrates alcalins est comparable à celle du métal alcalin dans le nitrate pur respectif. On en conclut que prennent naissance des paires d'ions Li—Na, Li—K, Li—Rb et Li—Cs. dont les mobilités sont similaires.

Pour les processus de transport ayant lieu dans les liquides ioniques, on n'a pas encore trouvé un mécanisme commun, susceptible d'offrir une explication unitaire des données expérimentales obtenues. Ainsi, pour l'écoulement visqueux, c'est un mécanisme de transport par paires d'ions qui s'impose, tandis que pour la migration électrique, c'en est un autre, à savoir celui de la participation des ions individuels. Cela ressort des valeurs de l'énergie d'activation de l'écoulement visqueux $E_\eta$ plus grandes que celles de l'énergie d'activation de la conductivité $E_\sigma$ (de 3 — 5 fois) dans le cas des halogénures alcalins [1]; dans le cas des nitrates alcalins fondus ce rapport est moindre et tend vers 1 lorsque la température du sel fondu descend vers le point de fusion. Fondés sur des mesures de conductivité électrique, de viscosité, de tensions superficielles, Ubbelohde et ses collaborateurs [2] étendent la règle trouvée pour la variation du rapport $E_\eta/E_\sigma$ des nitrates fondus aux autres sels fondus à anions polyatomiques ($NO_2^-$ $ClO_3^-$). Plus généralement, cette règle est aussi acceptée comme une explication de la formation des complexes d'association dans ces sels fondus. C'est à la présence des complexes d'association que sont dues, dans le cas de ces substances, un écoulement visqueux avec une énergie d'activation visqueuse $E_\eta$ moindre et une energie d'activation de la conductivité $E_\sigma$ plus grande que celles des halogénures alcalins (à ions du type gaz inerte). Aux températures pas trop supérieures au point de fusion, les études aux rayons X sur le nitrate de sodium [3] ont fait ressortir un troisième maximum sur la courbe de la distribution radiale ; ce maximum a été attribué à une formation ionique linéaire du type $NO_3^-$ $Na^+-NO_3^-$ ou $Na^+-NO_3^--Na^+$. Evidemment, au fur et à mesure que la température s'élève, ces associations ioniques se dissocient, le sel fondu étant maintenant constitué par une majorité d'ions individuels.

---

[1] H. Bloom et E. Heyemann, *Proc. Roy. Soc.*, **188 A**, 392 (1947) (cité d'après [2]).

[2] J. P. Frame, E. Rhodes et A. R. Ubbelohde, *Trans. Faraday Soc.*, **55**, 2039 (1959).

Dans le cas des mélanges binaires, de sels fondus mono-monovalents (mélange d'halogénures et de nitrates) à anions communs, la migration électrique semble avoir lieu avec la même mobilité des deux cations. [4-7]

Récemment, Forcheri et Monfrini [8] ont déterminé les mobilités des cations de quelques nitrates alcalins purs fondus, en utilisant la méthode des substances marquées par des radio-isotopes.

Dans ce travail, en nous servant aussi bien des constatations ci-dessous, que des données expérimentales obtenues par nous-mêmes, nous apportons quelques informations sur le mécanisme de la migration électrique des ions de lithium dans les nitrates alcalins fondus.

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

La migration électrique des ions de lithium dans les nitrates fondus de Na, K, Rb et Cs a été étudiée, à 450°, dans une cellule schématiquement représentée dans la figure 1 *a*.

La cellule était faite en verre Ienatherm (G 20) ; le tube horizontal était rempli de granules de $SiO_2$ ($Ø \approx 0,1$ mm). Ce remplissage, qui était retenu entre deux bouchons de laine de verre, avait le rôle de réduire au minimum le mélange de la substance fondue par suite des courants de convection.

Afin de chauffer la cellule à la température voulue, on l'a placée dans un four horizontal de 22 cm de longueur, sur un support spécial, qui la maintenait toujours horizontale La cellule était remplie, aussi bien dans le compartiment cathodique que dans le tub horizontal, par l'un des nitrates alcalins mentionnés, tandis que le compartiment anodique était toujours rempli de nitrate de lithium ; le remplissage était fait à la température de 450°.

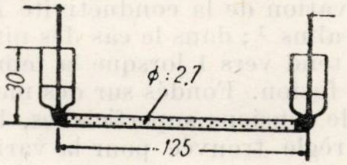


Fig. 1 a. — La cellule où l'on a effectué la migration électrique des ions de lithium.

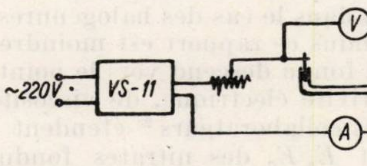


Fig. 1 b. — Le schéma du montage électrique.

---

[3] K. Furakava, *Discuss. Faraday Soc.*, **35**, 53 (1961).

[4] F. Lantelme et M. Chemla, *Bull. Soc. chim. France*, **1963**, 2202.

[5] J. Përië, M. Chemla et M. Gignoux, *Bull. Soc. chim. France*, **1961**, 1249.

[6] F. Lantelme et M. Chemla, *J. Chim. phys.*, **60**, 250 (1963).

[7] R. W. Laity et C. T. Moyniham, *J. Phys. Chem.*, **67**, 723 (1963).

[8] S. Forcheri et. C. Monfrini, *J. Phys. Chem.*, **67**, 1566 (1963).

La pureté des nitrates alcalins utilisés était p.a. sauf le nitrate de rubidium dont la pureté était c. p. Avant de les employer, on les fondait, on les dégazait et on les triturait.

Aux électrodes de tungstène de la cellule, on a appliqué une tension continue fourni par la source de courant VS — 11 conformément au schéma de la figure 1b. Dans toutes les déterminations, on faisait passer, à travers la cellule, un courant de 40 mA durant 2 heures. Le potentiel appliqué était mesuré, au moyen d'un voltmètre, à ± 0,1 V près. Durant l'électrolyse, la tension aux bornes présentait une fluctuation de quelques volts ; les valeurs fournies par le tableau 1 sont donc une moyenne pour cette grandeur. Cette moyenne décrit pourtant assez bien les variations correspondantes de la vitesses des ions, aussi nous permettons-nous de l'utiliser dans nos calculs (une variation de 5 V — la plus grande observée — correspond, dans le résultat final, à une erreur d'environ 4 %).

Après l'électrolyse, la cellule a été refroidie ; ensuite, on a séparé les deux espaces à électrodes du tube horizontal, en les coupant au niveau des bouchons de laine de verre. Le tube horizontal a été ensuite fragmenté en morceaux de 1 cm de longueur, dont on a extrait les bâtonnets de substance solidifiée, qui, à leur tour, ont été divisés en deux moitiés. Chacun de ces fragments d'un demi-centimètre de substance a été dissous dans des ballons gradués (de 25 ml) et sa teneur en éléments alcalins a été déterminée au moyen du photomètre à flamme de C. Zeiss M III.

Pour chaque paire nitrate de lithium — nitrate alcalin on a déterminé, dans les conditions expérimentales décrites ci-dessus, la distance parcourue par le lithium dans le nitrate alcalin, en prenant comme repère « zéro » la zone (de 1—2 mm) séparant le compartiment anodique du tube horizontal.

## RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Les mesures que nous avons effectuées durant l'expérience décrite ci-dessus, se trouvent représentées, dans la figure 2, sous forme de courbes montrant la variation de la teneur en lithium le long du tube horizontal. La portion descendante de la courbe est située à la limite maximum du déplacement du lithium dans le nitrate alcalin donné ; la distance parcourue par le lithium a été déterminée, avec une erreur ne dépassant pas 2 mm, en considérant la position du point d'inflexion, de la portion descendante de la courbe, comme la position du maximum de déplacement du lithium. Les valeurs ainsi déterminées se trouvent dans le tableau 1 (colonne 2), qui donne aussi les valeurs des paramètres nécessaires pour le calcul de la mobilité du lithium (col. 3 et 4). Dans la colonne 6 on trouve les mobilités des ions de sodium, de potassium, de rubidium et de césium dans les nitrates purs fondus respectifs, empruntées au travail de S. Forcheri et C. Mon-

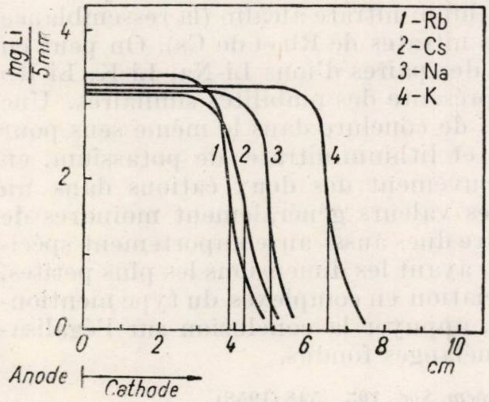


Fig. 2. — La variation de la teneur en lithium le long du tube horizontal de la cellule.

frini.[8] Dans la colonne 7, nous avons donné, à titre d'information, les mobilités des cations dans les nitrates alcalins, calculées par la relation $U_+ = \lambda t_+/F$ où $\lambda$ désigne la conductivité équivalente et $t_+$ le nombre de transport (pour : $Na^+$ —0,71 ; $K^+$ —0,60 [9] ; $Cs^+$ —0,4 [10]. $Rb^+$ — —0,37. [11] La mobilité du lithium dans les nitrates alcalins (col. 5) a été calculée par nous, en utilisant nos propres données expérimentales (tabl. 1, col. 2, 3, 4) au moyen de la relation $U_+ = d/\varphi\tau$, où $d$ désigne la distance parcourue par les ions de lithium (en cm), $\varphi$ le gradient de potentiel (en V $cm^{-1}$) et $\tau$ la durée de l'expérience (7200 s).

*Tableau 1*

**Mobilité du lithium dans les nitrates alcalins fondus (450°C)**

| Migration du lithium dans | $d$ (cm) | Tension des électrodes de la cellule V | Gradient de potentiel $\varphi$ (V $cm^{-1}$) | Mobilité des ions (en $cm^2 \cdot s^{-1}$) exp. | sel pur | calc. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| $NaNO_3$ | 5,0 | 26,0 | 2,08 | 3,39 | 3,87 (350°) | 5,38 |
| $KNO_3$ | 6,5 | 41,4 | 3,32 | 2,72 | 2,57 ,, | 3,45 |
| $RbNO_3$ | 3,8 | 50,5 | 4,04 | 1,30 | — | 1,74 |
| $CsNO_3$ | 4,25 | 65,5 | 5,24 | 1,12 | 1,63 (450°) | 1,71 |

En examinant les données du tableau 1, on se rend compte que la mobilité du lithium dans les nitrates alcalins fondus diminue du $NaNO_3$ jusqu'au $CsNO_3$. Ce comportement correspond à la loi de Stockes, suivant laquelle la mobilité doit diminuer lorsque le rayon des ions augmente.

On observe, en outre, une ressemblance entre les valeurs de la mobilité du lithium dans le $NaNO_3$ fondu et celle du $Na^+$ dans $NaNO_3$ fondu ; et, de même, pour les autres paires lithium-nitrate alcalin (la ressemblance est pourtant moindre dans le cas des nitrates de Rb et de Cs). On peut en conclure que la migration électrique des paires d'ions Li-Na, Li-K, Li-Rb et Li-Cs dans les nitrates respectifs présente des mobilités similaires. Une expérience d'un autre genre a permis de conclure dans le même sens pour les paires lithium-nitrate de sodium et lithium-nitrate de potassium, en ce qui concerne le caractère du mouvement des deux cations dans un champ électrique.[6] D'autre part, les valeurs généralement moindres de la mobilité du lithium pourraient être dues aussi au comportement spécifique de ce cation : en effet, le lithium, ayant les dimensions les plus petites, offre la plus grande tendance à l'association en complexes du type mentionné. Cette observation peut, de plus, appuyer la conclusion sur l'égalisation des mobilités dans ce type de mélanges fondus.

[9] F. R. Duke et B. Owens, *J. Electrochem. Soc.*, **105**, 548 (1958).
[10] I. G. Murgulescu et D. Topor, *Z. phys. Chem.* (*Leipzig*), **221**, 39 (1962).
[11] I. G. Murgulescu et D. Topor (en cours de publication).

Revue Roumaine de Chimie, 9, 819–822 (1964)

# ABSORPTION SPECTRA OF SOME METAL-KETYLS

LILIANA CIUREA, V. E. SAHINI and C. VOLANSCHI

Physical Chemistry Laboratory, Bucharest University and Institute of Physical Chemistry
B-dul Republicii 13 and Str. Dumbrava Roşie 23

*Received July 28, 1964*

The spectra of the metal-ketyls of phenanthrenequinone and of anthraquinone in the visible range were studied. The influence of the alkaline metal and the solvent on the position of the absorption peaks given by these metal-ketyls was investigated. The band frequency of the free anions was determined by extrapolation of the values noted for the ion pairs in contact, and a comparison was made with the values obtained from theoretical considerations.

Absorption spectra in the visible range, determined with some metal-ketyls obtained by the reduction of aromatic ketones with alkaline metals have been published. [1]

The present paper contains the results of spectral investigations on some metal-ketyls obtained from quinones, namely from anthraquinone and phenanthrenequinone. Their radicalic nature was evidenced by the study of the paramagnetic electronic resonance spectra. [2]

The technique applied in the preparation of metal-ketyls was as usual, e. g. through direct action of Li, Na or K on the quinone dissolved in an adequate solvent like tetrahydrofuran (THF) and 1, 2-dimethoxyethane (DME). An atmosphere of dry nitrogen purified to eliminate traces of $CO_2$ and CO, was used. The experimental apparatus used consisted in a reaction vessel where the metal-ketyl solution is prepared, provided with a direct connection to the spectrophotometer cell.

The spectra were recorded with a Beckman $DK_2$ spectrophotometer in a wavelength region from 400 to 1000 mμ.

The experimental results thus obtained are presented in table 1 where the frequencies $\tilde{\nu}_m$ in $cm^{-1}$ of the peaks of metal-ketyls absorption bands are given.

Figure 1 and 2 represent the spectra of potassium ketyls of phenanthrenequinone and of anthraquinone.

Similar spectra are obtained in the case of $Li^-$ and $Na^-$ ketyls of the same quinones as well, the only difference being a shift of ketyl absorption maximum towards larger wavelengths with the increase of the alkaline metal radius.

---

[1] H. V. Carter, B. Y. McClelland and W. Warhurst, *Trans. Faraday Soc.*, **56**, 455 (1960).

[2] V. M. Kazakova and Syrkin, *Izvest. Akad. Nauk. S.S.S.R. Otdel. khim. Nauk.*, **1959** 755.

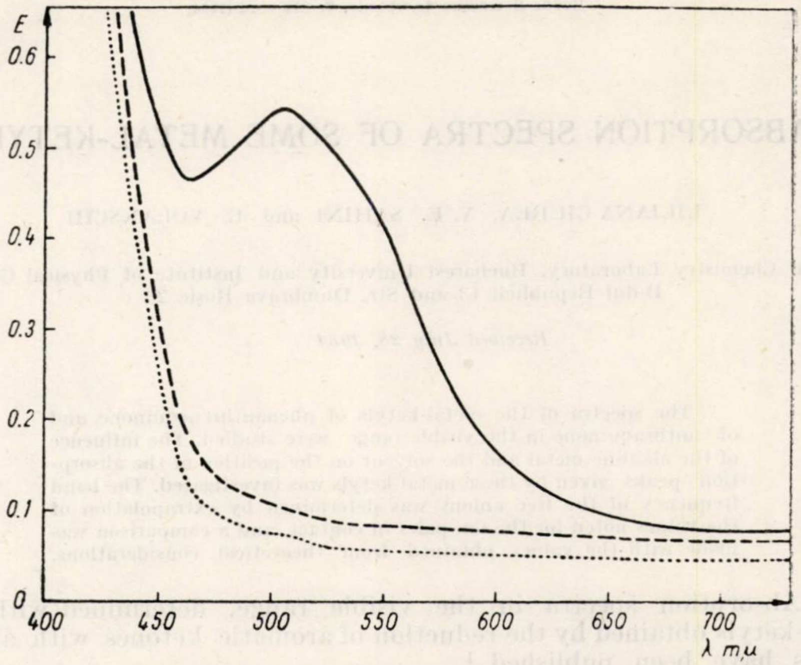


Fig. 1. ——— Phenanthrenequinone potassium ketyl in D.M.E. . . . . Phenanthrenequinone in D.M.E. — — — Spectrum obtained by decomposition of metal ketyl in contact with air.

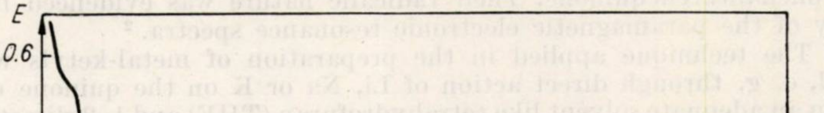


Fig. 2. ——— Anthraquinone potassium ketyl in DME. ... Anthraquinone in DME. — — — Spectrum obtained by decomposition of metal ketyl in contact with air.

The spectra observed in the visible range of the metal-ketyls are due to the transition of the radicalic anion electron from the lowest anti-bonding orbital $\pi$ (entered by the valence electron of the alkaline metal on ketyl formation) to the next orbital.

As the energetic difference between the two transition levels is lower for anthraquinone than for phenanthrenequinone according to A. Kuboyama's diagrams showing the energetic levels, [3] the corresponding band of metal-ketyl anthraquinone should be placed at a higher $\lambda$ as against the one for the metal-ketyl of phenanthrenequinone, experimentally proved. The shift of the absorption peak towards red for an anion with increased radius of the alkaline metal, noted in the case of other ketyls, was explained by B. J. Mc. Clelland [4] by a perturbation of the energetic anion levels, due to the cationic field, as a result of the electrostatic interaction of both ions.

Owing to the fact that this electrostatic interaction in the pair of ketyl ions is stronger in the fundamental state than in the excited state, the shift of the absorption peak towards red is to be expected with the decrease of the intensity of the cationic field, i. e. with the increase of the cation radius, $r_c$. Also in the case of these metal-ketyls, the existence of a linear relation between $\tilde{\nu}_m$ and $^1/r_c+2$ is ascertained, with the possibility of determining by extrapolation, as in fig. 3, the frequency values $\tilde{\nu}_0$ for a cationic field 0, that is for the solvated free anion. The values $\tilde{\nu}_0$ in the last column of table 1 are compared with the values evaluated from the energetic quinone levels calculated by A. Kuboyama on the basis of simple *OM* method. In the case of phenanthrenequinone a better agreement is found between the experimentally established and the calculated values of $\tilde{\nu}_0$ ($\approx 16.610^3$ cm$^{-1}$) as against anthraquinone ($\tilde{\nu}_0$ calc. $\approx 11.2,10^3$ cm$^{-1}$).

*Table 1*

**Maximum absorption frequencies of metal-ketyls**

| ANION | CATION | $\tilde{\nu}_m$ (cm$^{-1} \times 10^3$) | | $\tilde{\nu}_0$ (cm$^{-1} \times 10^3$) | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | THF | DME | THF | DME |
| Phenanthrenequinone$^-$ | $Li^+$ | 20.8 | 20.4 | 16.1 | 17.3 |
| | $Na^+$ | 20.2 | 20.0 | | |
| | $K^+$ | 19.8 | 19.7 | | |
| Anthraquinone $^{*-}$ | $Li^+$ | — | 19.2 | — | 15.8 |
| | $Na^+$ | — | 18.7 | | |
| | $K^+$ | — | 18.5 | | |

* Anthraquinone metal ketyl is insoluble in THF.

A comparison between the spectra of phenanthrenequinone metal-ketyls in the two solvents shows that the spectra are influenced by solvent replacing, as a shift towards red is observed from THF to DME., i.e. simultaneously with the increase of the solvatation capacity of the medium used.

---

[3] A. Kuboyama, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **31**, 752 (1958); **32**, 1226 (1959).

[4] B. J. McClelland, *Trans. Faraday Soc.*, **57**, 1458 (1961).

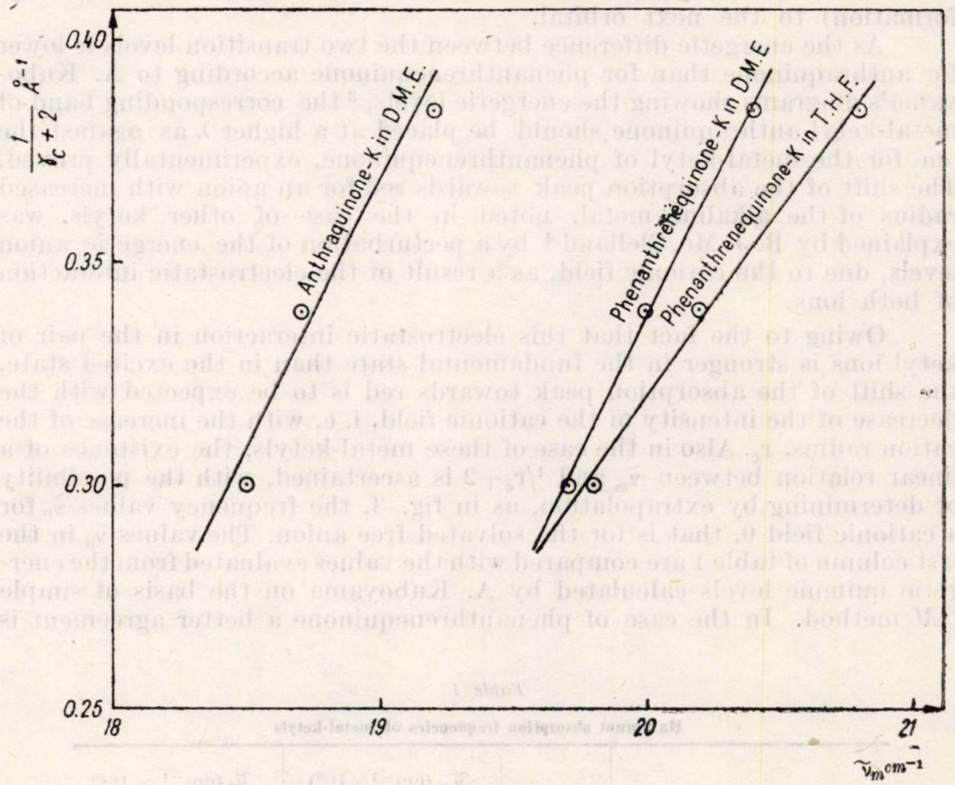


Fig. 3

This effect of the solvent can be explained by assuming that with the increase of the solvatation capacity a parallel increase of the distance between the ions in the pair of ketyl ions takes place,[5] leading to a weaker influence of the cationic field on the anion and, according to the above data, the result is a shift towards increased wavelengths in the spectrum.

[5] D. G. Powell and E. Warhurst, *Trans. Faraday Soc.*, **58**, 953 (1962).

Revue Roumaine de Chimie 9, 823–828 (1964)

# KINETIK DER AZOTIERUNG VON ALUMINIUMFILMEN BEI HOHEN TEMPERATUREN

## I. MITTEILUNG

D. CISMARU und M. VASS

Forschungszentrum für Physikalische Chemie, Str. Dumbrava Roşie Nr. 23, Bukarest

*Eingegangen am 29. Juni 1964*

Es wurde der Einfluß der Temperatur und des Druckes auf die Azotierung von Aluminiumfilmen untersucht, die durch Verdampfen im Vakuum und Niederschlagen auf Glimmerfolien erhalten wurden. Die verwendeten Temperatur- und Druckbereiche betrugen 550–650° bzw. 50–200 mm Hg. Es wurde festgestellt, daß bei 100 mm Hg Stickstoffdruck der Azotierungsprozeß im untersuchten Temperaturgebiet ein Parabelgesetz gemäß $(\Delta m/q)^n = k''t$ befolgt. Die Ergebnisse führten zu folgendem Ausdruck für die Geschwindigkeitskonstante

$$k'' = 1{,}28 \times 10^{15} \cdot e^{-\frac{22875}{RT}} \quad \mu\text{g.cm}^{-4}\,\text{h}^{-1}$$

## 1. EINFÜHRUNG

Die meisten Arbeiten über die Untersuchung der Umsetzungen zwischen gasförmigen und festen Stoffen bei hohen Temperaturen beziehen sich auf die Oxydation von Metallen oder ihren Legierungen und die Ergebnisse sind in den Arbeiten mehrerer Forscher[1,2,3] angeführt.

Eine geringere Anzahl von Arbeiten ist dem Studium der Umsetzungen von Metallen mit Stickstoff gewidmet, obwohl beständige Nitride bekannt sind.

Obwohl der Sauerstoff der umsetzungsfähigste Teil, der Stickstoff jedoch der bei weitem größte Anteil der Luft ist, sind wir der Meinung, daß das Studium der Azotierungsumsetzung wenigstens für die aktiven Metalle, zu denen auch das Aluminium gehört, ein besonderes Interesse bietet.

Die Untersuchungen über die Azotierung dieses Metalls sind sehr spärlich, so z. B. das qualitative Studium von Terem[4] über die Azotie-

[1] O. Kubaschewski und B. E. Hopkins „Oxidation of Metals and Alloys", Butterworth Scientific Publications, London, 1953.

[2] P. D. Dankov und D. V. Ignatov, „Elektronographische Untersuchungen der Metalloxyd- und Hydroxidfilme", Moskau, 1953.

[3] H. H. Uhlig, „The Corrosion Handbook", John Wiley & Sons, New York, 1948.

[4] H. N. Terem, *Rec. Fac. Sci. Univ. Istambul,* **13 A**, 148 (1948).

rung von Aluminium zwischen 760 und 1050° in einer Atmosphäre von trockenem Stickstoff und das Studium von Sthapitanonda und J. L. Margrave[5] über die Kinetik der Aluminiumazotierung. In unserer Arbeit haben wir uns mit dem Mechanismus der Aluminiumazotierung auf kinetischer Grundlage befaßt, wobei wir von einer bestimmten kristallographischen, durch den Niederschlag dünner Schichten (Filmen) erhaltenen Struktur des Aluminiums ausgegangen sind.

## 2. DURCHFÜHRUNG DER VERSUCHE

Dünne Schichten (Stärke ungefähr 300 Å) von Aluminium mit einer Reinheit von 99,99 %, wurden durch Kondensation von Metalldämpfen im Vakuum auf frisch gespaltene Glimmerplättchen von bekannter, mittlerer Fläche niedergeschlagen.

Der benutzte Stickstoff wurde dadurch von Sauerstoff befreit, daß man ihn über reduziertes Kupfer bei 400°, anschließend durch eine Säule von $CaCl_2$, ein mit konz. Schwefelsäure gefülltes Gefäß und endlich durch ein mit $Mg(ClO_4)_2$ beschicktes U-Rohr zur Entfernung der Wasserspuren leitete. Vor der Einführung des Stickstoffs in das Umsetzungsrohr wurde er noch durch eine Trappe mit flüssigem Stickstoff geleitet.

Um die Azotierung bei niedrigem Druck verfolgen zu können wurde eine elektronische, automatische Sartorius-Mikrowaage vom Typus „Electrono II" mit einer Empfindlichkeit von $2.10^{-6}$ g verwendet.

Das Arbeitsverfahren war folgendes :

Der Rundkolbenbehälter der Anlage wurde bis auf ein Vakuum von $1.10^{-3}$ mm Hg 15 Minuten lang evakuiert. Hierauf wurde die Verbindung mit der Leitung für den reinen Stickstoff hergestellt und der Rundkolben mit Stickstoff gefüllt. Es wurde mehrmals evakuiert und Stickstoff eingeleitet. Das Fassungsvermögen des Rundkolbens sicherte den Stickstoff für drei Versuche bei einem Druck von 200 mm Hg. Es wurde die Aluminiumprobe mit einer Fläche von etwa 16 $cm^2$ eingeführt, die an einem Quarzfaden im Umsetzungsrohr suspendiert war, während sich das Gegengewicht im anderen Rohr befand.

In der betreffenden Anlage wurde dann ein Vakuum bis zu $10^{-4} \ldots 10^{-5}$ mm Hg hergestellt und 5 Minuten lang eine Entgasung der Probe bei der Arbeitstemperatur mit Hilfe des senkrechten Gleitofens vorgenommen : dieser wurde vorher durch Speisung mit stabilisiertem Strom auf konstante Arbeitstemperatur erhitzt. Nach Entfernung des Ofens und Kühlung des Umsetzungsrohres wurde die Diffusionspumpe abgestellt und aus dem Rundkolbenbehälter Stickstoff mit dem für den Versuch notwendigen Druck eingeleitet, welcher mit Hilfe des Quecksilbermanometers überwacht wurde. Hierauf wurde der Ofen zurückmontiert und die nächste Umsetzung durch Ablesungen an der Waage begonnen.

Die Temperatur wurde mit Hilfe eines Pt-Pt. Rh-Thermoelements gemessen, das in das Umsetzungsrohr eingeführt und an dessen Wandungen angeschweißt war, der Kontakt des Thermoelementes war in der Hälfte der Probe und in einer Entfernung von etwa 2 mm von der Oberfläche derselben.

Die Überwachung der Temperatur erfolgte mit einer Genauigkeit von ± 4°.

Der benutzte Apparat ist in nachstehendem Bild wiedergegeben.

---

[5] P. Sthapitanonda und J. L. Margrave, *Phys. Chem.*, **60**, 1628, (1957).

Wie Sthapitanonda und Margrave [5] behaupten, sind die Untersuchungen über die Azotierung des Aluminiums bei Temperaturen unter dessen Schmelzpunkt (932° K) nicht durch das Phänomen der Verdampfung dieses Metalls erschwert, da sein Dampfdruck unter 1000° gering ist. [6] Die Verfasser haben in ihren Untersuchungen keinerlei Hindernis durch Dissoziation oder Verflüchtigung des AlN beobachtet. Übrigens ist die berechnete Dissoziationstemperatur sehr hoch (2180°) während die Zersetzungswärme ebenfalls hohe Werte von 120 kal/mol [1] erreicht.

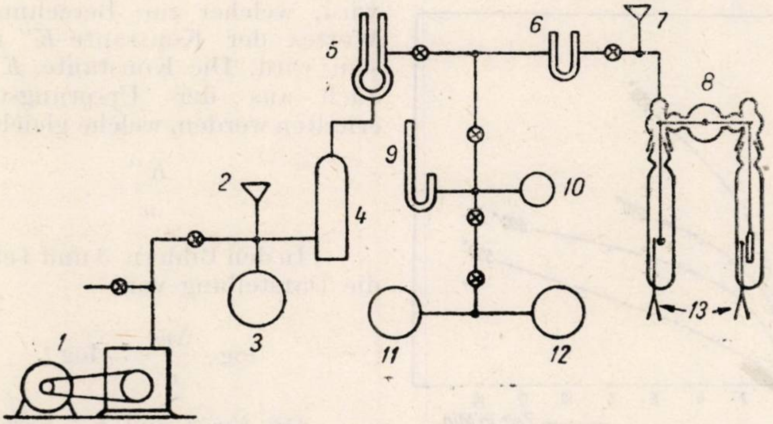


Bild 1. — Schema der Hochvakuumanlage und des Gaseinlaßsystems. *1*, Vorvakuumpumpe ; *2*, Vorvakuummanometer ; *3*, Vorvakuumgefäß ; *4*, Quecksilberdiffusionspumpe ; *5*, *6*, Trappen ; *7*, Penningvakuummeter ; 8, Mikrowaage ; 9, Quecksilbermanometer ; *10,11,12*, Gefäße ; *13*, *Pt-Pt/Kh*-Thermoelement ; ⊗ Hahnküken.

Als Azotierungsdruck wurde ein Druck von 100 mm Hg gewählt, um die von uns erhaltenen Ergebnisse der Azotierung von durch Verdampfung von Aluminium niedergeschlagenen, dünnen Schichten mit denjenigen von Sthapitanonda und Margrave für mit feinem Schmirgelpapier geschliffenen Aluminiumstäben erhaltenen vergleichen zu können.

Es wurde im Temperaturbereich von 550...650° gearbeitet.

Bild 2 zeigt die Azotierungsgeschwindigkeit des Aluminiums zwischen diesen Temperaturen.

Aus dieser Abbildung geht hervor, daß das Gesetz der Azotierungsgeschwindigkeit nicht linear ist, sondern, daß die erhaltenen Kurven parabolische Form aufweisen :

$$\left(\frac{\Delta m}{q}\right)^{n} = K''t$$

---

[6] L. Brewe und L. L. Quill, „The chemistry and Metallurgy of Miscellaneous Materials „Thermodynamics'' : The Thermodynamic and Physical Properties of the Elements'', New York, 1950.

Wenn die Versuchsdaten in den Koordinaten

$$\log \frac{\Delta m}{q} - \log t$$

dargestellt werden, ergibt sich eine Gerade, während der Kotangens des Neigungswinkels $\alpha$ dieser Geraden die Werte des Exponenten $n$ ergeben wird, welcher zur Berechnung des Wertes der Konstante $K''$ nützlich sein wird. Die Konstante $K''$ kann auch aus der Ursprungsordinate erhalten werden, welche gleich ist mit

$$\frac{K''}{n}.$$

In den Bildern 3 und 4 erscheint die Darstellung von

$$\log \frac{\Delta m}{q} - \log t.$$

Die für $n$ und $K''$ berechneten Werte sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

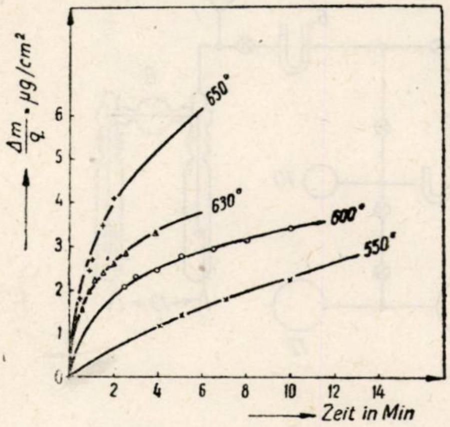


Bild 2

Aus diesen Ergebnissen folgt, daß die Azotierung der Aluminiumfilme für die Temperaturspanne zwischen 550.... 650° dem parabolischen Gesetz unterworfen ist. Die Werte des Exponenten $n$ schwanken zwischen 1,40 und 2,3. Für die Temperatur von 550° haben wir $n = 1{,}40$, demnach eine sehr abgeschwächte Parabel. Für die Temperaturen von 600 bis 650° haben wir eine ungefähr quadratische Parabel ($n = 2{,}3$ und $n = 1{,}9$).

Sthapitanonda und Margrave [5] haben für den von ihnen untersuchten Fall gefunden, daß unterhalb einer Temperatur von 590° die Azo-

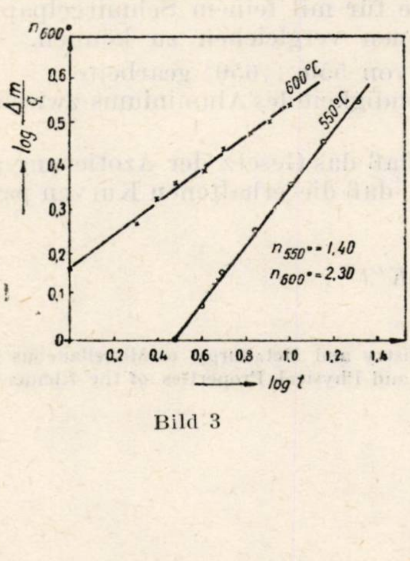


Bild 3

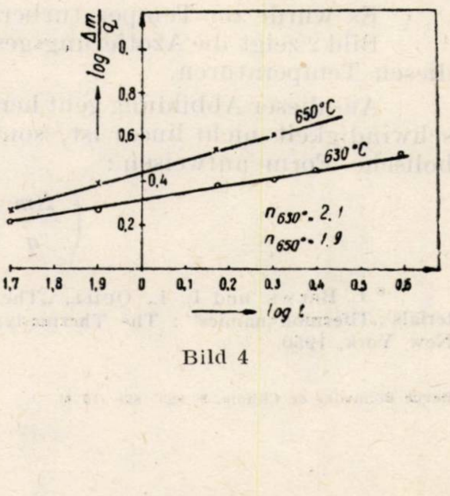


Bild 4

tierung dem linearen Gesetz folgt : bei einem Druck $N_2$ von 100 mm Hg und oberhalb dieser Temperatur ist das Gesetz parabolisch.

Die Werte der in Tabelle 1 eingetragenen Geschwindigkeitskonstanten sind nach dem parabolischen Gesetz unter Benutzung der für jede Temperatur gefundenen Werte des Exponenten *n* ausgedrückt.

*Tabelle 1*

| Temperatur °K. | $n$ = ctang | $K''$ $\mu g . cm^{-2n} h^{-1}$ |
|---|---|---|
| 823 | 1,40 | 1,862 |
| 873 | 2,3 | 15,130 |
| 903 | 2,1 | 26,19 |
| 923 | 1,9 | 40,20 |

Die Reproduzierbarkeit der im Falle unserer Versuche erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten hat zwischen 4 und 20% geschwankt.

Die Werte der Geschwindigkeitskonstanten wurden zur Bestimmung der Aktivierungsenergie der Umsetzung in der Temperaturspanne von 600...650° nach dem Gesetz von Arrhenius benutzt :

$$K'' = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$$

In Bild 5 ist die Darstellung von log $K'' - \frac{1}{T} \cdot 10^3$ gegeben.

Der Wert von 22,875 kal/mol für die Aktivierungsenergie ist ungefähr gleich demjenigen von Sthapitanonda und Margrave im Falle der Azotierung von Aluminiumstäben zwischen 590 und 625° gefundenen.

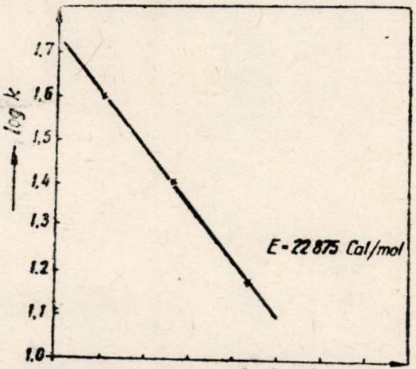


Bild 5

Der Wert für $K''$ im Intervall zwischen 600 und 650° ist durch folgende Gleichung ausgedrückt :

$$K'' = 1{,}283 \cdot 10^{15} \cdot e^{-\frac{22875}{RT}} \quad \mu g^2 \, cm^{-4} \, h^{-1}$$

### 3. EINWIRKUNG DES DRUCKS

Was die Einwirkung des Stickstoffdrucks auf die Umsetzungsgeschwindigkeit anbelangt, so ist diese in den Bildern 6 und 7 gezeigt.

Bei 550° befindet sich die Einwirkung des Drucks zwischen 50 und 200 mm Hg in den Grenzen der zulässigen Versuchsfehler.

Diese Feststellung ist von Sthapitanonda und Margrave auch für die Temperatur von 465° gemacht worden. Wir haben jedoch bei 600°

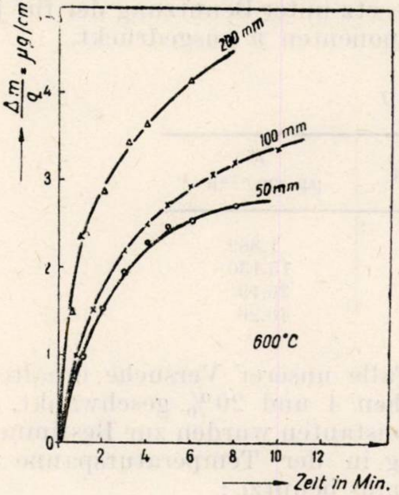


Bild 6

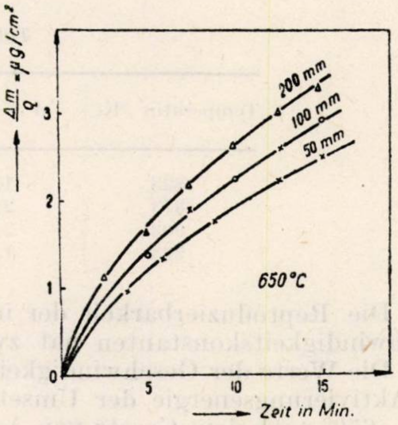


Bild 7

gefunden, daß die Einwirkung des Drucks wahrnehmbar ist und die Einwirkung ist im Intervall zwischen 100 und 200 mm Hg eindeutig, wie dies aus Bild 7 hervorgeht.

**Revue** Roumaine de Chimie, **9**, 829–833 (1964)

# CONTRIBUTIONS À LA DÉTERMINATION DE L'URANIUM ET DES ÉLÉMENTS QUI L'ACCOMPAGNENT

## NOTE I. LA DÉTERMINATION PHOTOCOLORIMÉTRIQUE DE L'URANIUM À CÔTÉ DU FER ET DU FER À CÔTÉ DE L'URANIUM*

RALUCA RIPAN, I. EGER et N. BOJAN

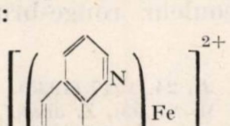
Institut de Chimie de l'Académie de la R.P.R., Filiale de Cluj, Str. Donath 59–65

*Reçu le 20 juillet 1964*

On donne une méthode photocolorimétrique de dosage du fer à côté de l'uranium et de l'uranium à côté du fer. Pour le dosage du fer, on réduit $Fe^{3+}$ à $Fe^{2+}$ par de l'hydroquinone et on soumet à la colorimétrie à pH 4,5, en utilisant le filtre bleu. La sensibilité de la méthode est de 0,063 γ Fe. Le réactif employé a été la 1,10-phénanthroline. Pour le dosage de l'uranium on a employé l'acide ascorbique, qui réduit le fer trivalent en fer bivalent et qui est en même temps le réactif pour l'uranium. On travaille à un pH de 4,5, en utilisant le filtre bleu. La sensibilité de la méthode est de 0,9 γ U.

Dans le présent travail on a déterminé photocolorimétriquement le fer à côté de l'uranium et l'uranium à côté du fer, en utilisant comme réducteurs du fer l'hydroquinone, respectivement l'acide ascorbique ; comme réactif du fer on a employé la 1,10- phénanthroline, et comme réactif pour l'uranium l'acide ascorbique, dont l'action complexante intensifie la couleur de l'uranium.

Comme réactif, la 1,10-phénanthroline a été utilisée pour la première fois par Blau, [1] qui a montré que c'est elle qui donne avec le fer bivalent une combinaison du type :



Le maximum d'absorption pour cette combinaison couleur cerise se trouve à 510 mμ.

---

* Travail présenté à la session de communications du 12 décembre 1963

[1] P. Blau, *Monatsh.*, **19**, 647 (1898) ; *Chem. Zentr.*, **1898**, 629.

L'acide ascorbique a été utilisé pour la première fois comme réactif analytique en 1935 par Szent-Györgyi, [2] qui a réduit $AgNO_3$ à de l'argent métallique au moyen de l'acide ascorbique.

Depuis, l'acide ascorbique est largement répandu en chimie analytique.

Ainsi Zdenek et collab. [3] l'ont utilisé en cérimétrie :

$$2Ce^{4+} + C_6H_8O_6 = C_6H_6O_6 + 2Ce^{3+} + 2H^+.$$

Gopala Rao et collab.[4] l'ont employé pour la détermination de l'or, conformément à l'équation :

$$2Au^{3+} + 3C_6H_8O_6 = 2Au + 3C_6H_6O_6 + 6H^+.$$

Pittsyn et d'autres auteurs [5-9] ont utilisé l'acide ascorbique à la réduction du fer trivalent en fer bivalent, en employant KSCN comme indicateur :

$$2Fe^{3+} + C_6H_8O_6 = 2Fe^{2+} + C_6H_6O_6 + 2H^+.$$

L'acide ascorbique a été utilisé aussi à des réductions sélectives en vue de la séparation et du dosage de Se, Te, Au, Cu, Pb, Zn, Cd de la vase anodique provenant de l'électrolyse du cuivre, à l'aide de méthodes polarographiques et gravimétriques d'analyse. [10]

Dans le système étudié par nous, le fer se trouvait sous forme de nitrate ferrique et l'uranium comme nitrate d'uranyle.

Au dosage du fer ainsi qu'au dosage de l'uranium on a utilisé des réducteurs organiques, à savoir l'hydroquinone et l'acide ascorbique.

Pour la détermination du fer on a employé l'hydroquinone comme réducteur ; le fer bivalent résulté était ensuite transformé en complexe au moyen de la 1,10-phénanthroline et soumis à la colorimétrie.

Pour la détermination de l'uranium nous avons utilisé comme réducteur l'acide ascorbique, qui a, dans ce cas, un double rôle : 1) celui de réduire le fer trivalent dont la couleur pourrait gêner la détermination de l'uranium et 2) d'intensifier la couleur de l'uranium grâce à la formation d'un complexe avec le nitrate d'uranyle, fait qui augmente la sensibilité de la méthode. I. I. Gal [11] a préparé un complexe de l'uranium avec l'acide ascorbique de couleur rouge-brun, ayant la composition $UO_2(H_2O)_2(C_6H_7O_6)$.

[2] A. Szent-Györgyi, *Biochem. J.*, **24**, 1547 (1935).

[3] J. Zdenek, J. Pacovskyi et M. Swach, *Z. analyt. Chem.*, **145**, 185 (1957).

[4] G. Gopala Rao et U. Veeresqara Rao, *Z. analyt. Chem.*, **150**, 29 (1956).

[5] B. V. Pittsyn et V. A. Zozlon, *Zhur. analit. Khim.*, **132**, 171 (1951).

[6] L. Erdey et E. Bodor, *Analyt. Chem.*, **24**, 418 (1952).

[7] H. Romanowski, *Viadomoschi chem.*, **1**, 1 (1956).

[8] H. Flaschka et H. Zăvagyl, *Z. analyt. Chem.*, **132**, 170 (1951).

[9] L. Erdey et E. Bodor, *Z. analyt. Chem.*, **137**, 293 (1952/53).

[10] R. Ripan et Gh. Pop, *Rev. Chim. (București)*, **14**, 411 (1963).

[11] Ivan I. Gal, *Bull. Inst. Nuclear Sci. «Boris Kidrich»*, **6**, 173 (1956) ; *Chem. Zentr.*, **1960**, 6780.

## MÉTHODE DE TRAVAIL
## LA DÉTERMINATION DU FER À CÔTÉ DE L'URANIUM

On amène le mélange de nitrate ferrique et de nitrate d'uranyle dans un ballon jaugé de 25 ml dans lequel on ajoute 10 ml de solution tampon au pH 4,5–5 (13 g d'acide acétique glacial + 27 g d'acétate de natrium dans un litre de solution), qui contient 0,1 g d'hydroquinone.

Puis on ajoute 10 ml de solution aqueuse d'orthophénanthroline 0,2 %.

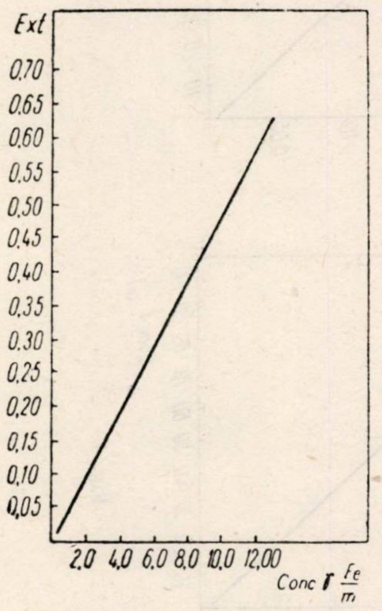


Fig. 1

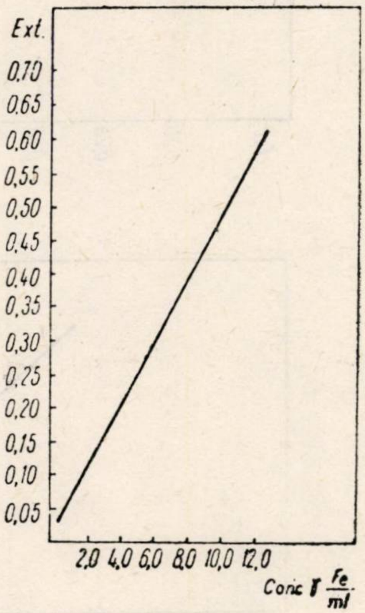


Fig. 2

On amène au signe avec de l'eau distillée et on soumet à la colorimétrie.

On a travaillé avec un photocolorimètre FEK,| en utilisant le filtre bleu et la cuve de 3,06 mm.

La couleur est stable dans le temps.

La sensibilité de la méthode selon la définition donnée par Sandell est de 0,063 γ fer.

Les figures 1 et 2 révèlent l'identité des courbes de détermination du fer à l'état pur et du fer à côté de l'uranium.

La détermination du fer n'est pas gênée non plus par une quantité 12 fois plus grande (équivalents) de $UO_2^{2+}$.

## LA DÉTERMINATION DE L'URANIUM À CÔTÉ DU FER

On amène la solution qui contient du nitrate d'uranyle et du nitrate ferrique dans un ballon jaugé de 25 ml, dans lequel on ajoute 10 ml de solution tampon au pH 4,5 — 5 (13 ml d'acide acétique glacial + 27 g d'acétate de natrium p.a. dans un litre de solution), qui contient

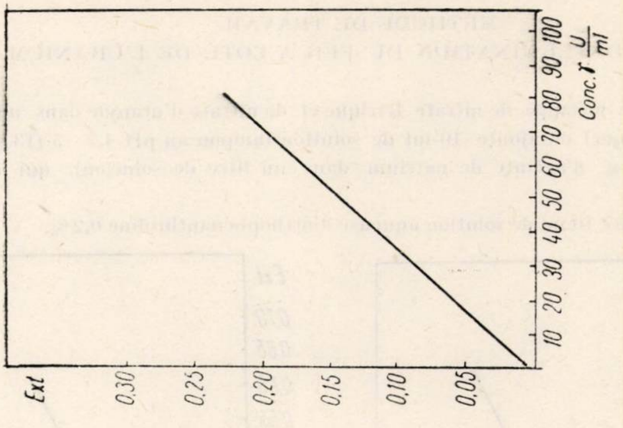


Fig. 5

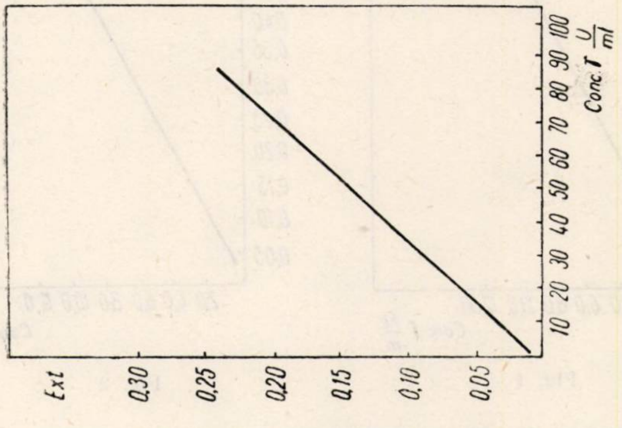


Fig. 4

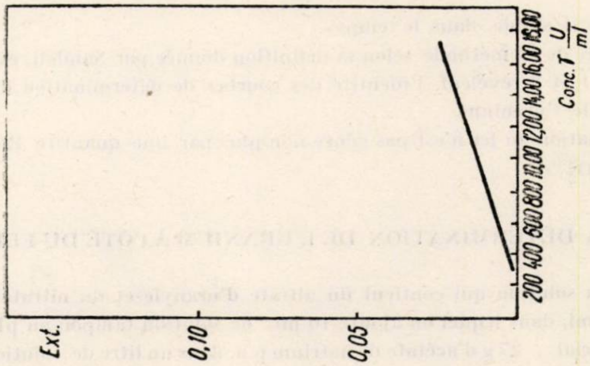


Fig. 3

0,4 g d'acide ascorbique. On amène au signe avec de l'eau distillée et on soumet à la colorimétrie.

On a travaillé avec un photocolorimètre FEK à filtre bleu et des cuves de 10,07 mm. La couleur est stable dans le temps.

La sensibilité de la méthode, suivant la définition donnée par Sandell, est de 0,9 $\gamma$ uranium.

Afin d'illustrer l'augmentation de la sensibilité de la méthode de dosage du nitrate d'uranyle en présence d'acide ascorbique, on a tracé une courbe d'étalonnage (fig. 3) du nitrate d'uranyle sans acide ascorbique, en maintenant les autres conditions comme au cas précédent. En calculant la sensibilité également d'après Sandell, on a obtenu la valeur de 126 $\gamma$.

Le rapport des deux sensibilités $126 : 0{,}9 = 140$ montre que par l'utilisation de l'acide ascorbique la sensibilité de la méthode de dosage photocolorimétrique du nitrate d'uranyle augmente 140 fois.

Les figures 4 et 5 montrent l'identité de la courbe étalon avec la courbe par laquelle on a déterminé l'uranium à côté du fer.

Dans les deux cas on a utilisé comme épreuve témoin une solution tampon contenant les mêmes quantités de réactifs que dans les épreuves à mesurer.

La détermination de l'uranium n'est pas gênée non plus par une quantité environ 40 fois plus grande de fer (en équivalents).

Revue Roumaine de Chimie, **9**, 835–838 (1964)

# MASSANALYTISCHE BESTIMMUNG VON β-NAPHTHYLAMIN IN GEGENWART VON α-NAPHTHYLAMIN

F. ALBERT, E. BUTUCEANU und MARGARETA CUPFER

Laboratorium für allgemeine Chemie, Polytechnisches Institut, Str. Polizu Nr. 1, Bukarest

*Eingegangen am 28. Juli 1964*

Es werden zwei Verfahren für die komplexonometrische Bestimmung von α-Naphthylamin in Gegenwart von β-Naphthylamin beschrieben. Als Reagenzien dienen Cadmiumsulfat und Zinksulfat.

Es entstehen Komplexverbindungen. Der Überschuß von Sulfat wird mit Komplexon III rücktitriert. Man erzielt gute Erfolge in Makro-, Semimikro- und Mikrobedingungen.

Die Bestimmung der Amine als quaternäre Ammoniumsalze wurde von B. Budesinský und E. Vanicková[1] mit einem Überschuß von Kaliumtetrajodocadmiat durchgeführt und der Überschuß wurde mit Komplexon III rücktitriert.

Spezifische Reaktionen für die Bestimmung der Naphthylamine sind in der Literatur nicht beschrieben. Wir haben zwei kolorimetrische Verfahren für die Bestimmung von α-Naphthylamin in Gegenwart von β-Naphthylamin vorgeschlagen.[2]

In der vorliegenden Arbeit werden zwei komplexonometrische Verfahren für die Bestimmung von β-Naphthylamin in Gegenwart von α-Naphthylamin beschrieben. Sie gründen auf der Reaktion dieses Amins mit Cadmiumsulfat und mit Zinksulfat. Ein Teil des Cadmiums oder des Zinks bindet sich als eine unlösliche komplexe Kombination und der Überschuß von Sulfat wird mit Komplexon III rücktitriert. Diese Reaktion wird von α-Naphthylamin nicht gegeben.

Auf Grund der im experimentellen Teil beschriebenen Beobachtungen, schlagen wir für die komplexen Verbindungen folgende Strukturen vor: $[Cd(\beta\text{-}C_{10}H_9N)_2SO_4]$ und $[Zn\ (\beta\text{-}C_{10}H_9N_2)_2SO_4]$

## ARBEITSWEISE

Reagenzien: Lösungen 0,1 m, 0,01 m und 0,001 m von β-Naphthylamin in Äthanol 95 %
Lösungen 1 m und 0,1 m von $3CdSO_4.8H_2O$ in Wasser
Lösungen 1 m und 0,1 m von $ZnSO_4$ in Wasser

---

[1] BUDESINSKÝ B. und E. VANICKOVÁ, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **22**, 236 (1957).

[2] ALBERT F., E. BUTUCEANU, M. CUPFER und M. STOIA, *Rev. Roumaine Chim.*, **9**, 441 (1964).

1. *Herstellung und Analyse der komplexen Kombinationen.* Zu einer äthanolischen Lösung 0,1 m oder 0,01 m von β-Naphthylamin gießt man eine wässerige Lösung 1 m von Cadmiumsulfat oder Zinksulfat in Überschuß. Der entstandene weiße Niederschlag wird filtriert, mit Wasser gewaschen, getrocknet und analysiert.

Die Cadmium enthaltende Verbindung ist in Wasser, Methylalkohol, Äthylalkohol, Cyclohexanol, höheren Alkoholen, Glycerin, Aceton, Benzol, Anilin, Pyridin und Buthylacetat unlöslich. Sie löst sich leicht in Cyclohexanon und schwerer in Ammoniak. Ebenfalls löst sie sich in siedender Salzsäure.

Die Zinkverbindung ist schwer löslich in Wasser, sie löst sich aber in Mineralsäuren, Ammoniak und in den meisten organischen Lösungsmitteln.

In beiden Verbindungen kann die Anwesenheit des Ions $SO_4^{2-}$ nicht bewiesen werden und ihre Lösungen besitzen keine Leitfähigkeit.

Diese Beobachtungen, wie auch die Ergebnisse der Analysen, nach denen ein Mol Cadmiumsulfat zwei Mol Amin bindet, führen zu einer Struktur in der zwei Koordinationspunkte von den zwei β-Naphthylamin-Molekülen und andere zwei von der Gruppe $SO_4$ besetzt sind : $[Cd\ (\beta\text{-}C_{10}H_9N_2)_2SO_4]$

*Berechnet* : Cd 22,67 ; N 5,64 ; $SO_4$ 19,43 %

*Gefunden* : Cd 22,58 ; N 5,12 ; $SO_4$ 19,85 %

$[Zn\ (\beta\text{-}C_{10}H_9N)_2SO_4]$ *Berechnet* : Zn 14,54 ; N 6,26 ; $SO_4$ 21,47 %

*Gefunden* : Zn 14,30 ; N 6,22 ; $SO_4$ 21,43 %

2. *Bestimmung des β-Naphthylamins mit Cadmiumsulfat.* In einem Meßkolben von 200 ml Inhalt bringt man bekannte Mengen von β-Naphthylamin in äthanolischer Lösung 0,1 m, 0,01 m und 0,001 m. Nach Zugabe der Cadmiumsulfatlösung 1 m oder 0,1 m in Überschuß füllt man mit dest. Wasser zur Marke auf. Man schüttelt den Kolben durch, man entnimmt mit einer Pipette 10 ml des Gemisches (Lösung und Niederschlag) ohne den Niederschlag zu entfernen und trägt sie in einen Titrierkolben über. Dann fügt man Eriochromschwarz T, 1—2 ml konz. Ammoniak und dest. Wasser hinzu und titriert mit Komplexon III (EDTA) 0,05 m bis zur blauen Farbe.

Die Menge des β-Naphthylamins wird mit der Formel berechnet

$$m = (G - 5{,}6\ V\,.\,F)\ 2{,}553$$

wo : $m$ — mg β-Naphthylamin

$G$ — mg $Cd^2$ in der Lösung

$V$ — ml in der Titrierung verwendeten Komplexonlösung

$F$ — Faktor der Komplexonlösung

2,553 — Faktor für Umrechnung des $Cd^2$ in β-Naphthylamin.

1 ml Komplexonlösung 0,05 m entspricht 5,6 mg $Cd^2$.

Die Ergebnisse der Bestimmungen sind in den Tabellen 1, 2, und 3 wiedergegeben.

Die Ergebnisse der Bestimmungen werden auch in Gegenwart großer Mengen von α-Naphthylamin (α/β = 100) nicht verändert.

3. *Bestimmung des β-Naphthylamins mit Zinksulfat.* Es wird wie im vorherigen Falle gearbeitet und die Menge β-Naphthylamin, in mg, wird nach einer ähnlichen Formel berechnet :

$$m = (G - 6{,}5.V.F.)\ 4{,}4$$

Die Ergebnisse der Bestimmungen sind in Tabelle 4 eingetragen. Sie sind von der Gegenwart des α-Naphthylamins beeinflußt.

*Tabelle 1*

**0,1 m β-Naphthylaminlösung mit 10 ml $CdSO_4$-Lösung 1 m**

| β-Naphthylaminlösung (ml) | $Cd^{2+}$ | | | | β-Naphthylamin | | Differenz % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | in der Lösung (mg) | in Überschuß (mg) | in Reaktion getreten | | in der Lösung (mg) | gefunden (mg) | |
| | | | praktisch (mg) | theoretisch (mg) | | | |
| 10 | 1 120 | 1062,80 | 57,24 | 56 | 143 | 145,00 | + 1,39 |
| 20 | 1 120 | 1007,82 | 112,20 | 113 | 286 | 284,98 | − 0,35 |
| 30 | 1 120 | 951,83 | 168,20 | 168 | 429 | 429,42 | + 0,09 |
| 40 | 1 120 | 897,87 | 222,13 | 224 | 572 | 567,28 | − 0,82 |
| 50 | 1 120 | 838,83 | 281,17 | 280 | 715 | 717,86 | + 0,40 |

*Tabelle 2*

**0,01 m β-Naphthylaminlösung mit 10 ml $CdSO_4$-Lösung 0,1 m**

| β-Naphthylaminlösung (ml) | $Cd^{2+}$ | | | | β-Naphthylamin | | Differenz % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | in der Lösung (mg) | in Überschuß (mg) | in Reaktion getreten | | in der Lösung (mg) | gefunden (mg) | |
| | | | praktisch (mg) | theoretisch (mg) | | | |
| 10 | 112 | 106,30 | 5,70 | 5,6 | 14,3 | 14,43 | +0,96 |
| 20 | 112 | 100,78 | 11,22 | 11,2 | 28,6 | 28,62 | +0,08 |
| 30 | 112 | 95,10 | 16,90 | 16,8 | 42,9 | 42,60 | −0,71 |
| 40 | 112 | 89,99 | 22,01 | 22,4 | 57,2 | 57,05 | −0,25 |
| 50 | 112 | 84,48 | 27,52 | 28,0 | 71,5 | 70,70 | +1,10 |

*Tabelle 3*

**0,001 m β-Naphthylaminlösung mit 10 ml $CdSO_4$-Lösung 0,1 m**

| β-Naphthylaminlösung (mg) | $Cd^{2+}$ | | | | β-Naphthylamin | | Differenz % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | in der Lösung (mg) | in Überschuß (mg) | in Reaktion getreten | | in der Lösung (mg) | gefunden (mg) | |
| | | | praktisch (mg) | theoretisch (mg) | | | |
| 10 | 112 | 111,37 | 0,63 | 5,60 | 1,43 | 1,44 | +0,70 |
| 20 | 112 | 110,86 | 1,14 | 1,12 | 2,86 | 2,90 | +1,39 |
| 30 | 112 | 110,30 | 1,70 | 1,68 | 4,29 | 4,33 | +0,93 |
| 40 | 112 | 109,74 | 2,26 | 2,24 | 5,79 | 5,75 | +0,52 |
| 50 | 112 | 109,18 | 2,82 | 2,80 | 7,15 | 7,19 | +0,56 |

*Tabelle 4*

**β-Naphthylaminlösungen mit $ZnSO_4$-Lösungen**

| β-Naphthylaminlösung (mg) | Molarität der β-Naphthylaminlösung (mg) | $Zn^{2+}$ | | | | β-Naphthylamin | | Differenz % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | in der Lösung (mg) | in Überschuß (mg) | in Reaktion getreten | | in der Lösung (mg) | gefunden (mg) | |
| | | | | praktisch (mg) | theoretisch (mg) | | | |
| 10 | 0,1 | 650 | 617,0 | 33,0 | 32,50 | 143,00 | 144,00 | +0,70 |
| 50 | 0,1 | 650 | 487,0 | 163,0 | 162,50 | 715,00 | 716,00 | +0,14 |
| 10 | 0,01 | 65 | 61,7 | 3,3 | 3,25 | 14,30 | 14,40 | +0,70 |
| 50 | 0,01 | 65 | 48,8 | 16,2 | 16,25 | 71,50 | 71,28 | −0,30 |
| 50 | 0,001 | 65 | 63,4 | 1,6 | 1,65 | 7,15 | 7,01 | −1,55 |

## SCHLUSSFOLGERUNGEN

Für die Bestimmung des β-Naphthylamins in Gegenwart von α-Naphthylamin kann mit guten Erfolgen das Cadmiumsulfat oder das Zinksulfat benutzt werden. Der Überschuß von Sulfat wird mit Komplexon III titriert. Das Verfahren hat den Vorteil, daß es schnell und genügend genau ist und erlaubt die Bestimmung kleiner Mengen (mg) β-Naphthylamin. Dauer der Analyse : 5 — 10 Min.

Revue Roumaine de Chimie, 9, 839–842 (1964)

# PARTIALSYNTHESEN VON DEHYDROCAROTINEN

## II. DEHYDROCAROTINE AUS ZEAXANTHIN UND PHYSALIEN

CORNEL BODEA, VIRGIL TĂMAŞ und GAVRIL NEAMŢU

Landwirtschaftliche Hochschule

Lehrstuhl für Chemie und Biochemie, Str. Mănăştur 3, Cluj

*Eingegangen am 26. Juni 1964*

Aus Zeaxanthin wurde durch Einwirkung von N,N'-Dichlorharnstoff Anhydroeschscholtzxanthin und aus Physalien Eschscholtzxanthin-dipalmitat erhalten. Das durch Verseifen des Dipalmitats freigesetzte Eschscholtzxanthin wurde mit $Ag_2O$ zu 3 - Hydroxy-3' - Keto - retrodehydrocarotin (Eschscholtzxanthon) oxydiert.

In einer ersten Mitteilung[1] über Partialsynthesen von Dehydrocarotinen wurde die Darstellung von Kohlenwasserstoff-dehydrocarotinen mit normalem und retro Polyensystem durch Einwirkung von Chlorderivaten mit beweglichem Chlor auf β-Carotin beschrieben. Wir haben nunmehr versucht durch Behandeln von Zeaxanthin und Physalien (Zeaxanthin-dipalmitat) mit N,N'-Dichlor-harnstoff zu sauerstoffhaltigen Dehydrocarotinen mit besseren Ausbeuten als nach bekannten Methoden zu gelangen.

Hydroxylhaltige Retrodehydro-carotine, wie Eschscholtzxanthin und Retrodehydro-cryptoxanthin, wurden durch Einwirkung von Bleitetraacetat auf Zeaxanthin[2] und Cryptoxanthin[3] erhalten. In kleinen Mengen entsteht Eschscholtzxanthin auch bei der Behandlung von Physalien mit Bromsuccinimid.[4]

Wie zu erwarten war, bildet sich Eschscholtzxanthin (II) beim Einwirken von N,N'-Dichlor-harnstoff auf Zeaxanthin (I), jedoch stellt II nur ein Zwischenprodukt dar, das einer durch Wasserstoffionen katalysierten Dehydrierung unterliegt unter Bildung von Anhydroeschscholtzxanthin (III). Dieser Kohlenwasserstoff mit retro System stellt das Hauptreaktionsprodukt dar, welches mit 20-proz. Ausbeute erhalten wird.

Um die Bildung von II und III mittels N,N'-Dichlor-harnstoff zu erklären, muß angenommen werden, daß zunächst durch einen Radikalmechanismus ein Wasserstoffentzug aus den allylischen Methylengruppen stattfindet unter Bildung eines Diradikals, das sich zu II stabilisiert. Die Umwandlung von I in III kann somit wie folgt formuliert werden:

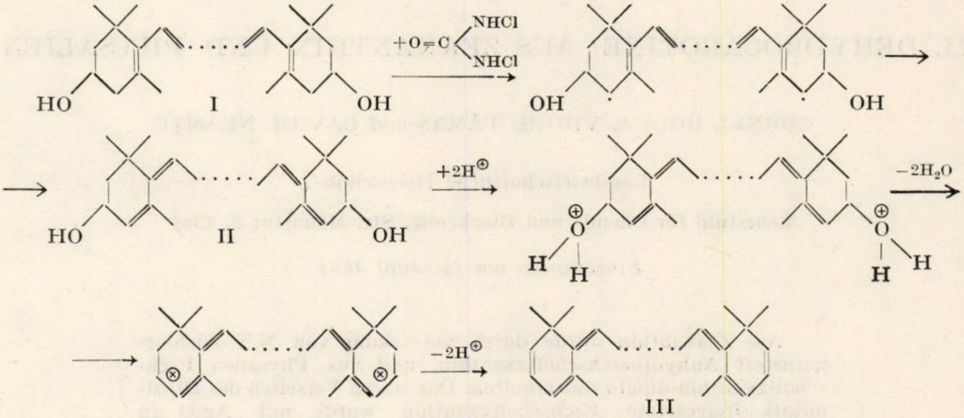
---

[1] C. Bodea, V. Tămaş und G. Neamţu, *Rev. Roumaine Chim.*, **9**, 359 (1964).

[2] C. Bodea und V. Tămaş, *Studii şi Cercet. biochim.*, **3**, 359 (1962).

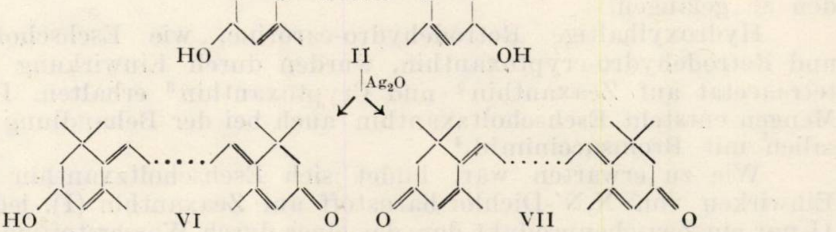
[3] C. Bodea und V. Tămaş, *Liebigs Ann. Chem.*, **671**, 57 (1964).

[4] R. Entschel und P. Karrer, *Helv. Chim. Acta*, **40**, 1809 (1957).



Bei der Einwirkung von N,N′-Dichlor-harnstoff auf Physalien (IV) kann die Dehydrierungsreaktion nicht stattfinden, so daß in diesem Falle das Hauptreaktionsprodukt Eschscholtzxanthin-dipalmitat (V) ist.

Das durch Verseifung von V erhaltene II wurde der Oxydation mit $Ag_2O$ unterworfen. Es entstand als Hauptreaktionsprodukt 3-Hydroxy-3′-keto-retrodehydrocarotin (Eschscholtzxanthon, VI), das von kleinen Mengen Rhodoxanthin (VII) begleitet ist.



Die Hydroxy-keto-Verbindung VI wurde kürzlich in der Natur aufgefunden und auch durch Reduktion von VII mit $KBH_4$ erhalten.[5]

## EXPERIMENTELLER TEIL

Es wurde mit frisch dargestelltem N,N′-Dichlor-harnstoff und frisch destilliertem Chloroform gearbeitet. Die Schmelzpunkte wurden in evakuierten Röhrchen bestimmt.

*Einwirkung von Dichlor-harnstoff auf Zeaxanthin (I).* Eine Lösung von 60 mg Zeaxanthin in 20 ml Chloroform wurde nach Zusatz von 13 mg N,N′-Dichlor-harnstoff bei Zimmertemperatur unter Lichtausschluß 105 Min. aufbewahrt. Die dunkle Lösung wurde hierauf mit

---

[5] C. Bodea, E. Nicoară und T. Salontai, *Rev. Roumaine Chim.*, **9**, 517 (1964).

80 ml Petroläther und 5 ml Benzol verdünnt und zunächst mit einer gesättigten $NaHCO_3$-Lösung, dann mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen. Nach Trocknen mit $Na_2SO_4$ wurde an einem Gemisch MgO-feiner Sand (1 : 2 in Gewicht) chromatographiert ( Säule 4 × × 20 cm). Entwickelt wurde mit einem Gemisch Petroläther-Benzol in welchem der Gehalt an Benzol bis auf 35 % gesteigert wurde. Es wurde folgendes Chromatogramm erhalten (von oben nach unten) :

| | | | |
|---|---|---|---|
| A | 1 cm | orange | Zeaxanthin (I) (6 mg) |
| | 1 cm | Zwischenzone (farblos) | |
| B | 0,5 cm | orange | Zeaxanthin (*cis*-Isomer) (I) (2 mg) |
| | 2 cm | Zwischenzone (farblos) | |
| C | 3 cm | violett-rot | Anhydroeschscholtzxanthin (III) |

Der Farbstoff aus Zone C wurde mit Äthyläther + 5 % Äthanol eluiert, gewaschen und mit $Na_2SO_4$ getrocknet. Nach Verdampfen des Lösungsmittels wurden 14,5 mg Kristalle vom Schmp. 194—196° erhalten. Dieser Farbstoff erwies sich als III durch die Absorptionsmaxima in Hexan 534, 499, 465 mμ, und Mischchromatogramm mit authentischem III, dargestellt durch Dehydrierung des aus Blüten von *Eschscholtzia californica* isolierten II. Das IR-Spektrum aufgenommen in KBr Preßlingen zeigt ein Dublett in der Gegend 970 $cm^{-1}$, das für die Carotinoide mit retro System charakteristisch ist.

Wird unter den obigen Bedingungen die Reaktionsdauer auf 20—30 Min. verkürzt, so erhält man II in kleinen Mengen (bis 1 %).

*Einwirkung von Dichlor-harnstoff auf Physalien (IV).* Zu einer Lösung von 45 mg IV in 10 ml Chloroform wurden 7 mg N,N′-Dichlor-harnstoff und 0,5 ml absoluter Äthanol zugesetzt und bei Zimmertemperatur unter Lichtausschluß 7—8 Min. aufbewahrt. Hierauf wurde mit 100 ml Petroläther verdünnt, filtriert, ausgewaschen, mit $Na_2SO_4$ getrocknet und an MgO-feiner Sand chromatographiert (Säule 3,5 × 25 cm). Nach Entwicklung mit einem Gemisch Petroläther-Benzol in welchem der Gehalt an Benzol bis auf 25% gesteigert wurde, ergab sich folgendes Chromatogramm (vom oben nach unten) :

| | | | |
|---|---|---|---|
| | 0,8 cm | Gemisch von | Abbauprodukten |
| A | 1,5 cm | orange | Eschscholtzxanthin-dipalmitat (V) |
| | 2 cm | Zwischenzone | (farblos) |
| B | 1 cm | orange | Physalien (IV) (3 mg) |

Aus Zone A wurden nach Eluieren mit 5 % Äthanol-haltigem Äthyläther, Auswaschen Trocknen und Verdampfen des Lösungsmittels 4,2 g orange-rote Kristalle erhalten. Nach Umkristallisieren aus Benzol-Methanol Schmp. 98—100°.

Der Farbstoff erwies sich als V durch die Absorptionsmaxima in Hexan 502, 472, 444 mμ und durch Mischchromatogramm mit authentischem V welches aus Blüten von *Eschscholtzia californica* isoliert wurde.

## VERSEIFUNG VON ESCHSCHOLTZXANTHIN-DIPALMITAT (V)

Zu einer Lösung von 20 mg V in 10 ml Benzol wurden 7 ml einer 10-proz. methanolischen KOH-Lösung zugesetzt und 20 Min. auf dem Wasserbad bei 50° erhitzt. Nach Waschen mit Wasser bis zur neutralen Reaktion und Trocknen mit $Na_2SO_4$ wurden durch Verdampfen des Lösungsmittels 9 mg Kristalle bestehend aus III erhalten. Die Identifizierung des Farbstoffs erfolgte auf Grund der Absorptionsmaxima 502, 472, 444 mμ in Hexan, der 100 %

Verteilung in Hexan—95 % Methanol und des Schmp. 188—190°. Durch Behandeln mit HCl haltigem Chloroform, geht II in III über, welches durch seine Absorptionsmaxima und durch Mischchromatogramm mit authentischen III identifiziert wurde.

## OXYDATION VON ESCHSCHOLTZXANTHIN (II) MITTELS $Ag_2O$

Eine Lösung von 8 mg II in 30 ml reinem Tetrachlorkohlenstoff wurde auf eine Säule (1,5 × 4 cm) aus $Ag_2O$ — fein gepulvertes Glas (1 : 1 in Gewicht) gegeben. Nach 1—2 Minuten wurden die in der Säule adsorbierten Farbstoffe mit Benzol + 5 % Äthanol vollkommen eluiert.

Die Lösung der Farbstoffe wurde mit 150 ml Petroläther verdünnt, der Äthanol ausgewaschen, mit $Na_2SO_4$ getrocknet und chromatographiert (Säule 2 × 15 cm). Nach Entwicklung mit Benzol wurde folgendes Chromatogramm erhalten (von oben nach unten).

| | | | |
|---|---|---|---|
| A | 0,5 cm | orange | Eschscholtzxanthin (II) |
| B | 2,5 cm | rosa-rot | 3-Hydroxy-3′-keto-retrodehydrocarotin<br>Eschscholtzxanthon, VI) |
| C | 0,5 cm | violett | Rhodoxanthin (VII) |

Aus Zone B wurden nach Eluieren mit einem 5 % Äthanol-haltigem Gemisch Äthyläther-Benzol 1 : 1, Auswaschen und Verdampfen des Lösungsmittels, 5 mg dunkelrote Kristalle erhalten. Der Farbstoff erwies sich als VI durch die 70 % hypophasische Verteilung in Hexan — 95 % Methanol und durch das Absorptionsmaximum, $\lambda_{max}$ 479 mμ in Hexan.

Beim Behandeln des Farbstoffes VI mit salzsaurem Chloroform tritt die Hydroxylgruppe als Wasser aus, wodurch die Verteilung 10—15 % hypophasisch wird.

Der Farbstoff aus Zone C erwies sich durch das Absorptionsmaximum, $\lambda_{max}$ 489 mμ in Hexan und die 50 % hypophasische Verteilung in Hexan — 95 % Methanol, als VII.

Revue Roumaine de Chimie, 9, 843–848 (1964)

# DIE REAKTION ZWISCHEN NATRIUMMETHOXID UND α-BROMPROPIOPHENON

LADISLAU SZOTYORI und LUDOVIC FEY

Laboratorium für organische Chemie der Babeş-Bolyai-Universität, str. Arany János 11, Cluj

*Eingegangen am 24. Juli 1964*

Die Literaturangaben über die physikalischen Konstanten des 1-Phenyl-1-methoxy-1,2-epoxypropans, des ersten Vertreters der Epoxyäthere, sind durchaus nicht übereinstimmend. Die Ursache dieser Nichtübereinstimmung wurde den verschiedenen Herstellungsverfahren des Natriummethoxids zugeschrieben. Ferner wurde festgestellt, daß in Gegenwart von Methanolspuren sich neben Epoxyäther auch das denselben Siedepunkt aufweisende Propiophenon bildet. Es werden die Konstanten der Reinsubstanz bestimmt und es wird eine polarographische Methode für die quantitative Bestimmung des α-Methoxy-propiophenons und des Propiophenons neben dem Epoxyäther gegeben.

Infolge der Reaktion zwischen α-Brompropiophenon und dem in ätherischer Suspension sich befindlichen Natriummethoxid, haben Temnikova und Mitarbeiter[1] eine Substanz gewonnen, die sie auf Grund bestimmter Reaktionen als 1-Phenyl-1-methoxy-1,2-epoxypropan charakterisiert haben. Kurz darauf erschien die Arbeit Stevens,[2] in der die Reaktion des Natriummethoxyds mit α-Chlorpropiophenon beschrieben wird, wodurch ein Produkt erzielt wurde das sich vom chemischen Standpunkt aus in gleicher Weise verhielt wie die Substanz Temnikovas und gleichfalls als 1-Phenyl-1-methoxy-1,2-epoxypropan betrachtet wurde, die physikalischen Konstanten der beiden Verbindungen waren jedoch verschieden.

Die Konstanten der von Temnikova gewonnenen Substanz :

$$\mathrm{Sp}_4\ 63-4°,\ n_D^{20}\ 1{,}505,\ d_4^{19}\ 1{,}0521$$

beziehungsweise[3] : $\mathrm{Sp}_4$ 64–5°, $n_D^{20}$ 1,5080, $d_4^{20}$ 1,0618.

Die Konstanten der von Stevens gewonnenen Substanz :

$$\mathrm{Sp}_1\ 75-6°,\ n_D^{25}\ 1{,}5002,\ d_4^{25}\ 1{,}052$$

Da wir uns beim Studium der kernsubstituierten α-Brompropiophenon- und Natriummethoxidreaktionen des unsubstituierten Epoxyäthers und dessen Bildungsreaktion als Vergleichsbasis bedienen, haben wir uns vorgenommen den Grund der nicht übereinstimmenden Daten der beiden Verfasser zu erklären. Das Problem schien auch deswegen wichtig, weil 1-Phenyl-1-methoxy-1,2-epoxypropan den ersten Vertreter einer neuen Verbindungsreihe darstellt.

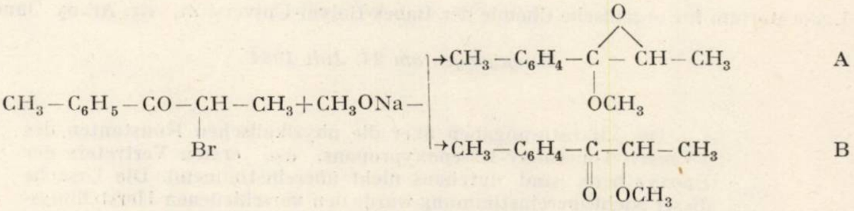
---

[1] T. I. Temnikova und E. N. Kropacheva, *Zhur. obshchei Khim.*, **19**, 1917 (1949).

[2] C. L. Stevens, W. Malik und R. Pratt, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 4758 (1950).

[3] T. I. Temnikova und E. N. Kropacheva, *Zhur. obshchei Khim.*, **22**, 1150 (1952).

In einer früheren Arbeit [4] wiesen wir darauf hin, daß die Reaktion zwischen Natriummethoxyd und *p*- bzw. *m*-Methyl-α-brom-propiophenon in zwei Richtungen verläuft:



Die Richtung A entspricht der Bildungsreaktion des Hauptproduktes, und die Richtung B führt unverhofft zum unmittelbar substituierten Produkt, welches sich jedoch nur in geringem Maße bildet (beiläufig 4%).

Um zu erläutern ob die Differenz der physikalischen Konstanten der von Temnikova einerseits und Stevens anderseits erzielten Epoxyäthere nicht etwa der Gegenwart des unmittelbar substituierten Produktes zuzuschreiben sei, haben wir am α-Methoxy-propiophenon ein polarographisches Studium ausgeführt.

Zu diesem Zweck wurde das α-Methoxy-propiophenon gemäß der von Stevens, Malik und Pratt [2] angegebenen Methode synthetisiert.

Es wurde festgestellt, daß in Methanol 80%, NaOH 0,02 n mit einer 0,02% Zugabe von Gelatine, eine zweistufige polarographische Kurve gewonnen wird, wobei die Halbwellenpotentiale folgende sind:

$$E^{I}_{1/2} = -1,67 \text{ Volt}$$
$$E^{I}_{1/2} = -1,87 \text{ Volt}$$

gegenüber der normalen Kalomelelektrode (Bild 1a).

Die Höhe beider Stufen ist proportional zur Konzentration in den untersuchten Verdünnungen (0—50 mg/100 ml).

Ferner wurden die Arbeitsbedingungen für den Nachweis und die quantitative Bestimmung des α-Methoxy-propiophenons neben dem Epoxyäther festgestellt.

Es ist aus der Literatur [5] bekannt, daß der Epoxyäther in wässeriger alkalischer, bzw. alkoholischer Lösung zu α-Hydroxy-propiophenon hydrolysiert. Wenn wir eine alkalische hydroalkoholische Grundlösung anwenden, kann eine derartige Hydrolyse stattfinden, was übrigens die Bestimmung stört, da die α-Hydroxyketonwelle mit der dem α-Methoxypropiophenon charakteristischen Welle interferiert. Um diesen Nachteil zu vermeiden, haben wir vorher den Epoxyäther in das Diacetal des α-Hydroxy-propiophenons umgewandelt, da es bekanntlich in alkalischem Medium stabil und vom polarographischen Standpunkt aus inaktiv ist. Die Acetalisierung wurde durch Kochen des Epoxyäthers in Methanollösung in Gegenwart einer katalytischen Menge von Natriummethoxyd durchgeführt.

---

[4] L. SZOTYORI, N. ALMÁSI, L. FEY und MARGARETA DOMOKOS, *Rev. Roumaine Chim.*, **9**, 545 (1964).

[5] T. I. TEMNIKOVA und E. N. KROPACHEVA, *Zhur. obshchei Khim.*, **21**, 183, (1951).

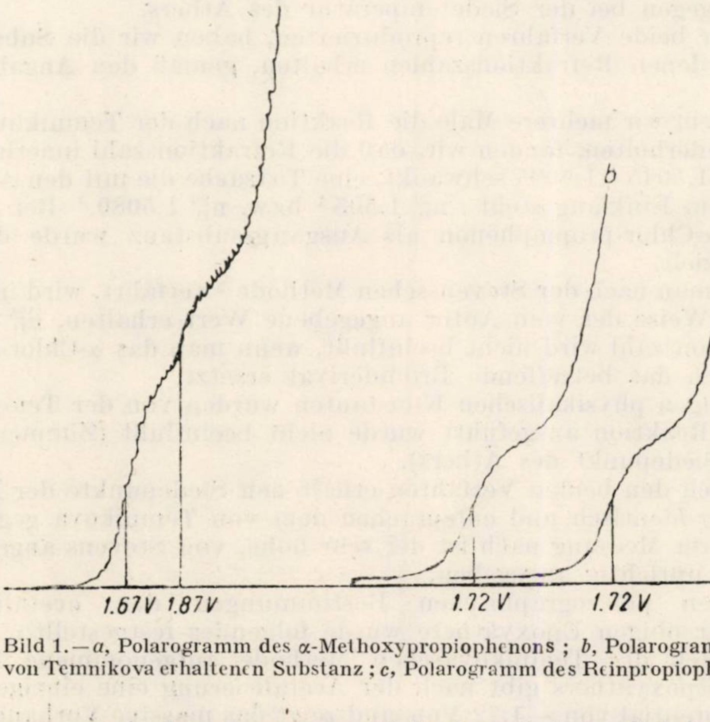


Bild 1. — *a*, Polarogramm des α-Methoxypropiophenons ; *b*, Polarogramm der von Temnikova erhaltenen Substanz ; *c*, Polarogramm des Reinpropiophenons.

Beim Studium der von den angegebenen Verfassern angewandten Methoden, haben wir folgende Tatsachen festgestellt :

Bei der Gewinnung des 1-Phenyl-1-methoxy-1,2-epoxypropans gehen beide Forscher grundsätzlich denselben Weg : das Halogenketon wird einer ätherischen Natriummethoxidsuspension zugefügt, das Natriumhaloid und das überschüssige Methoxid wird mittels Filtrieren oder Zentrifuge entfernt, der Äther wird im Vakuum bei Zimmertemperatur abgedampft und der Rest wird im Vakuum fraktioniert.

Die anscheinlich unwesentlichen Unterschiede sind :

a) Temnikova gebraucht als Ausgangssubstanz α-Brom- und Stevens α-Chlor-propiophenon.

b) Temnikova stellt das Natriummethoxyd — wie es aus dem experimentellen Teil mehrerer ihrer Arbeiten[1,6] hervorgeht — getrennt dar und zerstäubt es vor der Anwendung zur Reaktion.

Stevens erhält das Natriummethoxid unmittelbar im Reaktionskolben in Form einer Äthersuspension, in dem er dem zerstäubten Natrium in stöchiometrischer Menge Methanol zufügt.

c) Temnikova führt das Experiment bei Zimmertemperatur aus, Stevens hingegen bei der Siedetemperatur des Äthers.

Als wir beide Verfahren reproduzierten, haben wir die Substanzen mit verschiedenen Refraktionszahlen erhalten, gemäß den Angaben der Autoren.

Nachdem wir mehrere Male die Reaktion nach der Temnikovaschen Methode wiederholten, fanden wir, daß die Refraktionszahl innerhalb der Grenzen $n_D^{20}$ 1,5045—1,5095 schwankt, eine Tatsache die mit den Angaben des Autors im Einklang steht : $n_D^{20}$ 1,505 [1] bzw. $n_D^{20}$ 1,5080.[3] Bei Anwendung von α-Chlor-propiophenon als Ausgangssubstanz wurde dasselbe Ergebnis erzielt.

Wenn man nach der Stevensschen Methode [2] verfährt, wird in reproduzierbarer Weise der vom Autor angegebene Wert erhalten, $n_D^{25}$ 1,5002. Die Refraktionszahl wird nicht beeinflußt, wenn man das α-Chlor-propiophenon durch das betreffende Bromderivat ersetzt.

Die obigen physikalischen Konstanten wurden von der Temperatur bei der die Reaktion ausgeführt wurde nicht beeinflußt (Zimmertemperatur oder Siedepunkt des Äthers).

Die nach den beiden Verfahren erhaltenen Siedepunkte der Epoxyäthere waren identisch und entsprachen dem von Temnikova gegebenen Werte. Unserer Meinung nach ist der sehr hohe, von Stevens angegebene Siedepunkt, unrichtig angegeben.

Bei den polarographischen Bestimmungen der acetalisierten Lösungen der obigen Epoxyäthere wurde folgendes festgestellt :

Das nach der Temnikovaschen Methode aufgenommene Polarogramm des Epoxyäthers gibt nach der Acetalisierung eine einzige Welle bei einem Potential von —1,72 Volt und zeigt das massive Vorhandensein einer Verunreinigung an (Bild 1b). Im IR-Spektrum der Substanz tritt neben dem für die Epoxyäthere [7] charakteristischen Maximum bei 1245 $cm^{-1}$, ein betontes Maximum bei 1690 $cm^{-1}$ auf, was auf das Vorhandensein einer mit dem aromatischen Kern konjugierten Ketogruppe hinweist.[7] Das Maximum bei 2400 A im UV-Spektrum spricht ebenfalls für die Gegenwart des aromatischen Ketons.[8]

Da das Polarogramm wesentlich verschieden ist von der Kurve des α-Methoxy-propiophenons, konnte dieses Keton nicht das Produkt einer direkten Substitution sein.

Zwecks Trennung und Nachweis des sekundären Produktes, wurde der Epoxyäther in sein kristallinisches Dimere umgewandelt, [1] und der

---

[6] T. I. Temnikova und N. I. Almási, *Zhur. obshchei Khim.*, **23**, 1338 (1953); **23**, 1498 (1953).

[7] A. D. Cross, „Introductior to Practical Infrared Spectroscopy", 1. Ausg., Butterworth, London, 1960.

[8] E. A. Braude, F. Sondheimer und W. F. Forbes, *Nature*, **173**, 117 (1954).

Rückstand mit Semicarbazid-chlorhydrat behandelt. Das aus wässerigem Alkohol umkristallisierte Semicarbazon hat Schmp. 173° und gibt im Gemisch mit Semicarbazon des Propiophenons keine Depression.

Die Identität der Verunreinigung mit dem Propiophenon wird durch den Vergleich zwischen dem Polarogramm desselben und dem Polarogramm des Propiophenons (Bild 1c) (die Halbwellenpotentiale betragen in beiden Fällen —1,72 Volt) wie auch durch die genaue Überlagerung der betreffenden polarographischen Kurven bestätigt : durch Zugabe von Propiophenon in die untersuchte Epoxyätherlösung steigt die Wellenhöhe, ohne jede Veränderung des Reduktionspotentials.

Bei der polarographischen Bestimmung des Epoxyäthers mit $n_D^{20}$ 1,5062, wurde das Vorhandensein des Propiophenons im Verhältnis von 17% festgestellt.

Der nach der Stevensschen Methode gewonnene Epoxyäther enthält kein Propiophenon, wie es aus den IR-, UV- und den polarographischen Untersuchungen hervorgeht. Es wurden in diesem nur Spuren von α-Methoxy-propiophenon identifiziert. Demnach kann der Epoxyäther mit $n_D^{25}$ 1,5002 als Reinsubstanz betrachtet werden.

Wir haben festgestellt, daß die Schwankung der Refraktionszahl des nach der Temnikovaschen Methode erhaltenen Epoxyäthers zum Gehalt an Propiophenon proportional ist. Folglich kann man auf Grund der gefundenen Refraktionszahl das Gemischverhältnis ausrechnen, wenn man die Refraktionszahl der beiden Reinsubstanzen kennt. Die gefundenen Werte stimmen mit den polarographisch erhaltenen Überein.

Das Auftreten des Propiophenons in den gegebenen Reaktionsbedingungen ist eine unerwartete Erscheinung. Der einzige Faktor der sie in dem von Temnikova verfolgten Verfahren hervorrufen konnte war die verschiedene Art das Natriummethoxyd zu gewinnen, da die anderen Parameter keinen Einfluß auf die Reinheit des Produktes ausüben.

Es wurde festgestellt, daß das aus Natrium in Methanol nach Entfernung des Überschusses von Methanol gewonnene Natriummethoxid in nennenswerten Mengen (über 10%) Natriumformiat und Spuren von Paraformaldehyd enthält. Bei der Pulverisierung, in Berührung mit der Luftfeuchtigkeit, hydrolysiert das Methoxid teilweise und enthält folglich auch kleine Mengen von Methanol.

Wir haben den Einfluß dieser Substanzen auf den Verlauf der Reaktion bei der Darstellung des Natriummethoxids nach der Methode Stevens, und deren Zugabe in getrennten Proben zu dem Reaktionsgemisch beobachtet. Es wurde festgestellt, daß weder das Natriumformiat noch das Paraformaldehyd in Zugabe von 10% im Verhältnis zum Bromketon die Reinheit des destillierten Epoxyäthers beeinflussen. Die Zugabe eines kleinen Überschusses an Methanol ruft jedoch das Auftreten des Propiophenons in massiver Menge hervor.

Derartige Substitutionsreaktionen des Halogens mit Wasserstoff aus den α-Halogenketonen können in bestimmten den Oxydoreduktionsprozessen günstigen Bedingungen stattfinden.[9]

---

[9] I. J. Borowitz und R. Virkhaus, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 2184 (1963) ; S. Trippett, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 2337.

Infolge der Komplexität des Reaktionsgemisches, als auch wegen der gesteigerten Reaktivität des gebildeten Epoxyäthers, ist die Isolierung des Oxydationsproduktes nicht gelungen. Die starke Färbung die im Falle des vorhandenen Methanols auftritt plädiert jedoch für das Vorhandensein dieser Substanz im Reaktionsgemisch.

Als Schlußfolgerung können wir feststellen, daß das 1-Phenyl-1-methoxy-1,2-epoxypropan folgende physikalischen Konstanten aufweist: $Sp_3$ 63–4°, $n_D^{25}$ 1,5002, $n_D^{20}$ 1,5024, $d_4^{25}$ 1,0523.

Im gewonnenen Produkt konnte Temnikova nicht die Gegenwart zweier Substanzen beobachten, das heißt sie konnte das Propiophenon neben dem Epoxyäther nicht entdecken, da beide Substanzen denselben Siedepunkt haben. (Das Epoxyäther hat $Sp_3$ 63–4° und das Propiophenon hat $Sp_3$ 64–5°.) Aus diesem Grunde kann das reine Epoxyäther durch Destillation nicht isoliert werden, wenn die Reaktionsbedingungen die Bildung des Propiophenons gestatten.

Revue Roumaine de Chimie, 9, 849–855 (1964)

# KOMPLEXVERBINDUNGEN DREIWERTIGER METALLE MIT ORGANISCHEN HYDROXISÄUREN. XX

## POTENTIOMETRISCHE BESTIMMUNG VON BILDUNGSKONSTANTEN DER ALUMINIUM-SALIZYLAT- UND ALUMINIUM-β-RESORZYLATKOMPLEXE

L. ONICIU, E. SCHMIDT und I. CĂDARIU

Institut für Physikalische Chemie der Babeş-Bolyai-Universität,
Str. Arany János 11, Cluj

*Eingegangen am 9. Juli 1964*

Vorliegende Arbeit enthält weitere Untersuchungen über die Wechselwirkung des $Al^{3+}$-Ions und des Salizylates bzw. β-Resorzylates. Durch Anwendung der Extraktionsmethode im Bereiche mit überschüssigem Salizylat bzw. β-Resorzylat, können Chelatkomplexe der Art 1 Al : 3 SalH bzw. 1 Al : 3 β RH bewiesen werden. An Hand der Bjerrumschen potentiometrischen Methode wurden die Beständigkeitskonstanten der Aluminium-salizylat- bzw. -β-resorzylatkomplexe bestimmt, wobei festgestellt wurde, daß diese Konstanten für erstgenannten Komplex größer ($k_1 = 5{,}42.10^{11}$, $k_2 = 5{,}21.10^9$, $k_3 = 4{,}09.10^7$) als für letzteren ($k_1 = 4{,}52.10^9$, $k_2 = 5{,}37.10^6$, $k_3 = 8{,}38.10^3$) sind.

### EINLEITUNG

Das Problem der Wechselwirkung zwischen $Al^{3+}$-Ion und Salizylat wurde von verschiedenen Autoren[1] vielseitig untersucht. In einigen Mitteilungen nahmen wir die Forschungen auf diesem Gebiete eingehender vor und gelangten zu einigen Schlüssen, die die oben erwähnte Wechselwirkung in ein neues Licht stellte.[2,3]

Was die Untersuchung der Aluminium-β-resorzylate anbelangt, wurde sie zum ersten Male von uns vorgenommen.[4,5,6] Das Verhalten der $Al^{3+}$-Ionen in Gegenwart von β-Resorzylationen, ist dem von Salizylationen ähnlich. Das Verhältnis in den Komplexverbindungen und die Reaktionsstöchiometrie, hängen von der Ligandenmenge und dem pH-Wert des Aluminium-salizylat- oder Aluminium-β-resorzylatgemisches ab.[6] Durch Extraktion mit Äther der infolge Wechselwirkung freigewordenen Salizylatsäure (oder β-Resorzylsäure) und durch Messung der Extinktionen der kontinuierlichen Aluminium-β-resorzylatgemische, konnten wir Komplexverbindungen mit den Verhältnissen 1 Al : 1 SalH oder βRH und 1 Al : 2 SalH bzw. βRH, aufweisen.

---

[1] A. K. Babko und T. N. Ryshkova, *Zhur. obshchei Khim.*, **18**, 1617 (1948).

[2] I. Cădariu und L. Oniciu, *Studii şi Cercetări Chim. Fil. Cluj*, **10**, 113 (1959).

[3] I. Cădariu und L. Oniciu, *Studii şi Cercetări Chim. Fil. Cluj*, **12**, 77 (1961).

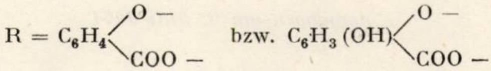
[4] I. Cădariu, L. Oniciu und E. Schmidt, *Zhur. neorg. Khim.*, **8**, 28 (1963).

[5] I. Cădariu, L. Oniciu und E. Schmidt, *Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem.*, **2**, 111 (1962).

[6] L. Oniciu und E. Schmidt, *Studii şi Cercetări Chim. Acad. R.P.R.*, **11**, 363 (1963).

Vorliegende Mitteilung enthält die Ergebnisse, die wir durch Anwendung der Extraktionsmethode im Bereiche des Salizylates bzw. β-Resorzylates in großem Überschuß erhielten.

Sowohl die neuen, als auch die älteren Ergebnisse führen zur Behauptung, daß das Bildungsverhältnis und die Reaktionsstöchiometrie der Komplexbildung, vom pH-Wert bzw. dem Molarverhältnis zwischen Ligand und Aluminium, abhängt. Nach den in den Gemischen erzielten Bedingungen, bilden sich folgende drei Chelatkomplexe : $[AlR]^+$, $[AlR_2]^-$ und $[AlR_3]^{3-}$



$$R = C_6H_4\begin{matrix} /O- \\ \backslash COO- \end{matrix} \quad \text{bzw.} \quad C_6H_3(OH)\begin{matrix} /O- \\ \backslash COO- \end{matrix}$$

Durch Anwendung von Lösungen (beider Komponenten) mäßiger Konzentration $2.10^{-1}$ M, stellten wir fest, daß die Molzahl, der mit Äther aus dem Aluminium-salizylatgemischen extrahierten Salizylatsäure sich ändert und von dem Salizylatverhältnis im Gemisch abhängt (Tabelle 1).

*Tabelle 1*

**Extraktion mit Äther der Salizylsäure aus den Aluminium-salizylatgemischen**
**a ( = $[Al(NO)_{3/3} \cdot 9H_2O]$) + b ( = $[C_6H_4(OH)COONa]$) = $2.10^{-1}$M**

| a/b | 5 : 1 | 3 : 1 | 1 : 1 | 1 : 2 | 1 : 3 | 1 : 4 | 1 : 6 | 1 : 10 | 1 : 20 | 1 : 30 | 1 : 50 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Molzahl der für 1 Al extrahierten Salizylsäure | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 1,0 | 1,5 | 1,86 | 2,00 | 2,00 | 2,8 | 2,8 | 3,00 |

Wie aus der Tabelle ersichtlich, wird solange das Molarverhältnis Salizylat : Aluminium kleiner als 4 : 1 ist — die Hälfte des in das Gemisch eingeführten Salizylates, in Form von Salizylatsäure extrahiert. Die Extraktion von 2 Mol Salizylat für 1 Atomgramm Aluminium, findet auch bei genügend großen Salizylatüberschüssen statt. Wenn in den Gemischen das Verhältnis zwischen Salizylat und Aluminium mindestens 50 : 1 beträgt, kann für 1 Atomgramm Aluminium 3 Mol Salizylsäure extrahiert werden.

Nebenbei sei erwähnt, daß es uns gelang — sofern sich das β-Resorzylat in einem Überschuß von wenigstens 50 Mol zu 1 Atomgramm Aluminium befand — auch aus den Aluminium-β-Resorzylatgemischen 3 Mol β-Resorzylatsäure zu extrahieren.

## DIE BESTÄNDIGKEITSKONSTANTEN DER ALUMINIUM-SALIZYLATKOMPLEXE

Um die Beständigkeit der gebildeten Aluminium-salizylatkomplexe zu prüfen und um sie mit derjenigen der Aluminium-sulfosalizylat- bzw. Aluminium-β-resorzylatkomplexe vergleichen zu können, berechneten wir die Beständigkeitskonstanten an Hand der Bjerrumschen potentiometrischen Methode.

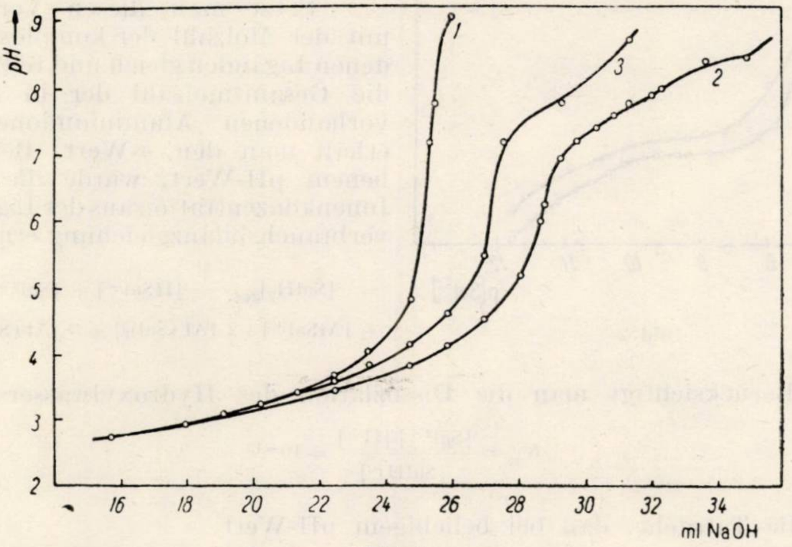


Bild 1

Zu diesem Zweck, wurde die potentiometrische Titration der Salizylsäure, parallel mit derjenigen von zwei Proben, die außer Salizylsäure auch das Aluminiumsalz im Verhältnis 1 Al : 10 $SalH_2$ bzw. 1 Al : 15 $SalH_2$ enthielten, durchgeführt

$$SalH_2 = C_6H_4(OH)\,COOH$$

Bild 1 stellt die Änderung des pH-Wertes, bei Titration folgender Lösungen (25 ml) mit $10^{-2}$ M NaOH, in Gegenwart von $10^{-1}$ M $NaNO_3$, dar :

| | | |
|---|---|---|
| $C_6H_4\,(OH)COOH$ | $10^{-2}$ M | (Kurve 1) |
| $C_6H_4\,(OH)\,COOH$ | $10^{-2}$ M + $Al\,(NO_3)_3 . 9H_2O$ $10^{-3}$ M | (Kurve 2) |
| $C_6H_4\,(OH)\,COOH$ | $10^{-2}$ M + $Al\,(NO_3)_3 . 9H_2O$ 6,6 . $10^{-4}$ M | (Kurve 3) |

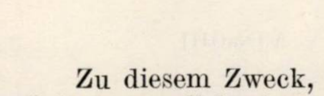
Dabei finden folgende Reaktionen statt :

$$H_2Sal + OH^- \rightarrow HSal^- + H_2O \qquad (I)$$

$$Al^{3+} + HSal^- + OH^- \rightarrow [AlSal]^+ + H_2O \qquad (II)$$

$$[AlSal]^+ + HSal^- + OH^- \rightarrow [Al(Sal)_2]^- + H_2O \qquad (III)$$

$$[Al(Sal)_2]^- + HSal^- + OH^- \rightarrow [Al(Sal)_3]^{3-} + H_2O \qquad (IV)$$



wo $Sal^{2-} = C_6H_4\begin{cases} O- \\ COO^- \end{cases}$ bedeutet.

Der $\overline{n}$-Wert – wobei $\overline{n}$ die durchschnittliche Anzahl der Liganden darstellt, die an das in Lösung vorhandene Metallion gebunden sind, wurde mit Hilfe der aus Bild 1 entnommenen Daten abgeschätzt, wobei vorausgesetzt wurde, daß bei gegebenem pH-Wert, die horizontale Entfernung zwischen zwei Kurven (1 – 2 bzw. 1 – 3), den von den Reaktionen I–IV benötigten zusätzlichen Basenverbrauch angibt.

Setzt man diesen Verbrauch mit der Molzahl der komplexgebundenen Liganden gleich und teilt durch die Gesamtmolzahl der in Lösung vorhandenen Aluminiumionen, so erhält man den $\overline{n}$-Wert. Bei gegebenem pH-Wert, wurde die $Sal^{2-}$-Ionenkonzentration aus der Ligandenverbrauchsbilanzgleichung ermittelt :

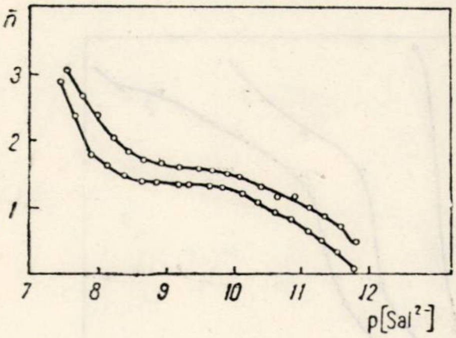


Bild 2

$$[SalH_2]_{ges.} = [HSal^-] + [Sal^{2-}] + $$
$$+ [AlSal^+] + 2\,[Al(Sal)_2^-] + 3\,[Al(Sal)_3]^{3-}$$

Berücksichtigt man die Dissoziation des Hydroxylwasserstoffes :

$$K_{a_2} = \frac{[Sal^{2-}]\,[H^+]}{[SalH^-]} = 10^{-13}$$

und die Tatsache, daß bei beliebigem pH-Wert

$$[AlSal^+] + 2\,[Al(Sal)_2^-] + 3\,[Al(Sal)_3]^{3-} = \Delta\,[NaOH]$$

wo $\Delta$ [NaOH] den zusätzlichen Basenverbrauch darstellt, so erhält man :

$$[Sal^{2-}] = \frac{[SalH_2]_{ges.} - \Delta\,[NaOH]}{1 + 10^{13}.[H^+]}$$

Bild 2 stellt die Wertpaare $\overline{n}$ und – log $[Sal^{2-}]$ (Bildungskurve) im pH-Bereich 3,5 – 8 dar.

Aus der Bildungskurve wurden folgende, vorläufige Beständigkeitskonstanten entnommen :

$$k_1 = \frac{[Al\,Sal^+]}{[Al^{3+}]\,[Sal^{2-}]} = 5{,}58 \cdot 10^{11}$$

$$k_2 = \frac{[Al(Sal)_2^-]}{[AlSal^+]\,[Sal^{2-}]} = 4{,}1 . 10^9$$

$$k_3 = \frac{[Al(Sal)_3^{3-}]}{[Al(Sal_2^-]\,[Sal^{2-}]} = 5{,}53 . 10^7$$

Mit Hilfe der Konvergenzformeln, nahmen diese Konstanten folgende Werte an:

$$k_1 = 5{,}42.10^{11}$$
$$k_2 = 4{,}09.10^{9}$$
$$k_3 = 4{,}87.10^{7}$$

Erwartungsgemäß sinkt die Beständigkeit der Aluminiumsalizylkomplexe folgendermaßen: $AlSal^+ > Al(Sal)_2^- > Al(Sal)_3^{3-}$, in Übereinstimmung mit der Feststellung, daß sich ersterer schon in saurem Medium bildet (und zwar durch die Wechselwirkung zwischen Aluminium und Salizylsäure in $10^{-2}$ M Lösungen bei pH $\sim 2$).

## DIE BESTÄNDIGKEITSKONSTANTEN DER ALUMINIUM-β-RESORZYLATKOMPLEXE

Die Ergebnisse früherer Arbeiten[4, 6] zeigen vollkommene Übereinstimmung zwischen den Aluminium-β-resorzylat- und Aluminiumsalizylatgemischen. Daher benützten wir zur Berechnung der Beständigkeitskonstanten des Aluminiumresorzylatkomplexes die gleiche Methode.

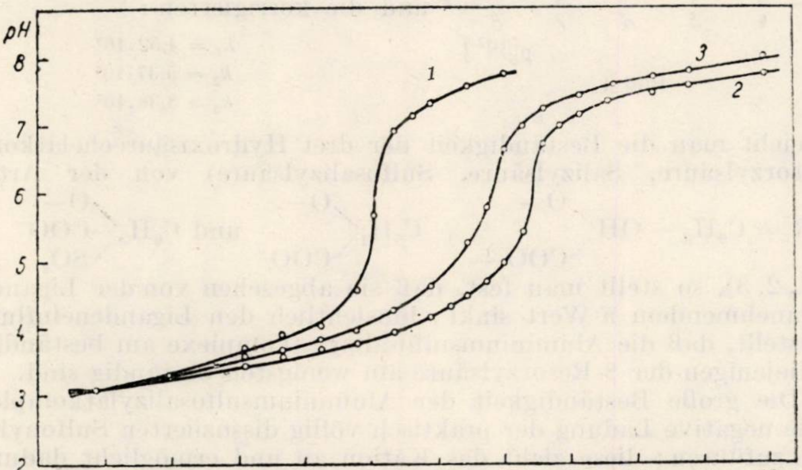


Bild 3

Gleiche Volumina folgender Lösungen wurden potentiometrisch titriert:

$\beta RH_2$ $10^{-2}$ M (Kurve 1)
$\beta RH_2$ $10^{-2}$ M + $Al(NO_3)_3 . 9H_2O$ $10^{-3}$ M (Kurve 2)
$\beta RH_2$ $10^{-2}$ M + $Al(NO_3)_3 . 9H_2O$ $6{,}6 . 10^{-4}$ M (kurve 3)

wo βRH gleich $C_6H_3(OH)_2COOH$ ist.

Mit Hilfe der gleichen Überlegungen wie oben, wurde die Bildungskurve der Aluminium-β-resorzylatkomplexe dargestellt.

Die $\beta$-$R^{2-}$-Ionenkonzentration wurde mit Hilfe folgender Gleichung berechnet :

$$[\beta R^{2-}] = \frac{[\beta RH]_{\text{ges.}} - \Delta\,[\text{NaOH}]}{6{,}9.10^{8}\,[H^{+}] + 1}$$

wobei der Dissoziationswert des Hydroxylprotons[4] $K_2 = 1{,}45.10^{-9}$ berücksichtigt wurde.

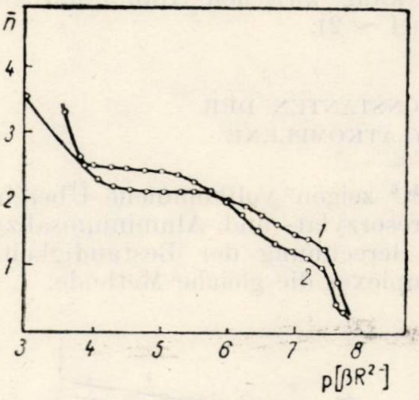


Bild 4

Die vorläufigen Werte der Beständigkeitskonstanten betragen :

$$k_1 = \frac{[\text{Al}\,\beta\,R^{+}]}{[\text{Al}^{3+}]\,[\beta R^{2-}]} = 1{,}12.10^{9}$$

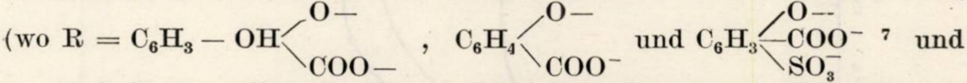
$$k_2 = \frac{[\text{Al}\,(\beta R)_2^{-}]}{[\text{Al}\,\beta R^{+}][\beta\,R^{2-}]} = 2{,}81.10^{6}$$

$$k_3 = \frac{[\text{Al}\,(\beta R)_3^{3-}]}{[\text{Al}\,(\beta R)_2^{-}]\,[\beta R^{2-}]} = 8{,}84.10^{3}$$

und die korrigierten :

$k_1 = 4{,}52.10^{9}$
$k_2 = 5{,}37.10^{6}$
$k_3 = 8{,}38.10^{3}$

Vergleicht man die Beständigkeit der drei Hydroxisäurechelatkomplexe (β-Resorzylsäure, Salizylsäure, Sulfosalizylsäure) von der Art $\text{AlR}_n$



$$(\text{wo } R = C_6H_3 - \text{OH}\begin{matrix} \diagup \text{O}- \\ \diagdown \text{COO}- \end{matrix},\quad C_6H_4\begin{matrix} \diagup \text{O}- \\ \diagdown \text{COO}^- \end{matrix} \quad \text{und } C_6H_3\begin{matrix} \diagup \text{O}- \\ -\text{COO}^- \\ \diagdown \text{SO}_3^- \end{matrix}\ {}^{7} \text{ und}$$

$n = 1, 2, 3$), so stellt man fest, daß sie abgesehen von der Ligandenart, mit zunehmendem $\bar{n}$-Wert sinkt; hinsichtlich den Ligandeneinfluß wird festgestellt, daß die Aluminiumsulfosalizylatkomplexe am beständigsten[7] und diejenigen der β-Resorzylsäure am wenigsten beständig sind.

Die große Beständigkeit der Aluminiumsulfosalizylatkomplexe ist auf die negative Ladung der praktisch völlig dissoziierten Sulfonylgruppe zurückzuführen ; diese zieht das Kation an und ermöglicht dadurch die Komplexbildung selbst in saurer Lösung, in welcher die COOH- und OH-Gruppen wenig oder überhaupt nicht ionisiert sind.

Diese Gruppen ionisieren in alkalischer Lösung, jedoch erleidet hier das Kation schon eine mit der Komplexbildung konkurrierende Hydrolyse.

Überraschend wirkt die Tatsache, daß trotz dem Vorhandensein einer zweiten Hydroxylgruppe im Molekül, die β-Resorzylatkomplexe weniger beständig als die Salizylatkomplexe sind. Andererseits vergrößert diese zweite Hydroxylgruppe der β-Resorzylsäure im Vergleich zur Salizylsäure weder Stärke noch Wasserlöslichkeit, während das Resorzin in Wasser viel löslicher als das Phenol ist.

---

[7] C. V. Banks und R. S. Singh, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **15**, 125 (1960).

Möglicherweise sind beide Erscheinungen auf einunddenselben Grund zurückzuführen und zwar, daß die zweite Hydroxylgruppe zwei benachbarte Moleküle durch Wasserstoffbrücken bindet, was die Wasserlöslichkeit und die Reaktivität der Substanz herabsetzt.

Nebenbei sei erwähnt, daß die — mit der Methode, die versucht an Hand der Differenz die ungebundene Metallionenkonzentration zu bestimmen — früher berechneten Komplexitätskonstanten, nur zur allgemeinen Information dienen. Die Al (III)-Hydroxisäurenkomplexe sind viel beständiger als die mit Hilfe der oben erwähnten Methode erhaltenen Ergebnisse anzeigen.

Aus diesem Grunde wendeten wir zur Berechnung der Beständigkeitskonstanten, der von uns untersuchten Systeme, die Bjerrumsche Methode an.

Revue Roumaine de Chimie, 9, 849–855 (1964)

Revue Roumaine de Chimie, 9, 857–863 (1964)

# STEROIDS WITH MODIFIED SIDE CHAIN. I. PREPARATION OF SOME 24-METHYL-CHOLANE DERIVATIVES[1]

FRANCISC HODOŞAN,[2] ÁRPÁD BALOGH and ERICA HAMBURG

Chemical Institute of the Academy of the R.P.R.,
Str. Donath 65, Cluj

*Received August 10, 1964*

The preparation of some 24-methyl-cholane derivatives starting from bile acids is described. The authors discuss the IR spectra in the region 500–700 $cm^{-1}$ of the obtained compounds.

The very large number of papers dealing with the preparation of some structurally and sterically modified steroids is an evidence of the particular interest shown nowadays for researches concerning the relation between the structural and steric factors on the one hand, and between the reactivity and the physiological properties on the other. The variation of some physical properties depending upon the structure and the geometry of the steroid molecules is also assiduously investigated.

In this paper we report the preparation of some sterols with a less ramified side chain than the natural ones, as well as the corresponding 24-oxo derivatives. We intended to obtain compounds with potential anticholesterolic effect, enabling us, concomitantly, to carry out investigations concerning the dependence of the adsorptivity on some structural variations in the side chain.[3]

The first series of syntheses started with the $3\alpha, 6\alpha$-dihydroxy-$5\beta$-cholanic (hyodesoxycholic) acid diacetate, which was converted, according to the general method given in figure 1, into 24-methyl-$5\beta$-cholane-$3\alpha$, $6\alpha$-diol-24-one diacetate (Ib), m.p. 153–155°C, $[\alpha]_D = +21°$, and then into the corresponding free 3,6-diol (Ia), m.p. 115–117°C, $[\alpha]_D = +4°$. The physical constants of these compounds are completely different from those reported

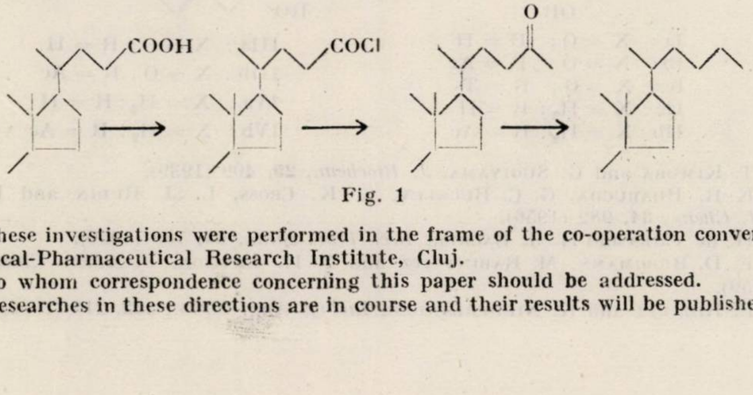


Fig. 1

---

[1] These investigations were performed in the frame of the co-operation convention with the Chemical-Pharmaceutical Research Institute, Cluj.

[2] To whom correspondence concerning this paper should be addressed.

[3] Researches in these directions are in course and their results will be published shortly.

by Kimura and Sugiyama.[4] Indeed, they indicated for the diacetate Ib m.p. 163°C (with 1 $H_2O$), and for Ia m.p. 183°C (with 0.5 $H_2O$) and $[\alpha]_D = +20°$ (in alcohol). But the elementary analyses, the IR spectra, the subsequent conversions into well known products, and the method of preparation itself, demonstrated without any doubt the correctness of the structure given to our compounds. Consequently, other formulae must be given to the products reported by the quoted authors.[4]

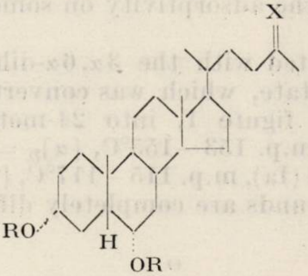
Starting with the compound Ia, and using the Huang-Minlon reduction method, we obtained the 24-methyl-5β-cholane-3α,6α-diol (IIa).

On the other hand, the tosylation of the compound Ia afforded the ditosylate Ic, which was transformed by heating with kalium acetate in wet dimethylformamide, according to the method of K. R. Bharucha,[5] in a mixture of two products, namely the 24-methyl-$\Delta^5$-cholen-3β-ol-24-one (IIIa) and its acetate IIIb. The hydrolysis of the crude mixture afforded the pure IIIa, from which we obtained the pure compound IIIb.

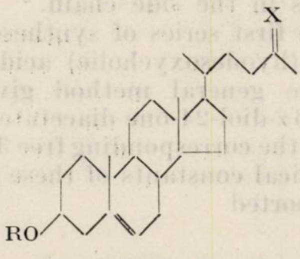
The Huang-Minlon reduction of compound IIIa gave rise to 24-methyl-$\Delta^5$-cholen-3β-ol (IVa). The acetate (IVb) of this substance presents two melting points, as it was already reported.[6,7]

By using the general synthetic scheme (fig. 1), we also prepared 24-methyl-5β-cholan-3α-ol-24-one (Va), and 24-methyl-5β-cholan-3α-ol (VIa), starting from 3α-hydroxy-5β-cholanic (lithocholic) acid, as well as the 24-methyl-5α-cholan-3β-ol-24-one (VIIa) and 24-methyl-5α-cholan-3β-ol (VIIIa), starting from the 3β-hydroxy-5α-cholanic acid, together with their acetates Vb, VIIb, and VIIIb.

From the described compounds the following were already obtained by other methods : IIIa,[6] IVa,[6] and Va,[8] as well as their acetates IIIb,[6] IVb[6,7] and Vb.[8] The physical constants reported agree satisfactorily with our findings.



Ia : X = O ; R = H
Ib : X = O ; R = Ac
Ic : X = O ; R = Ts
IIa : X = $H_2$ ; R = H
IIb : X = $H_2$ ; R = Ac



IIIa : X = O ; R = H
IIIb : X = O ; R = Ac
IVa : X = $H_2$ ; R = H
**IVb** : X = $H_2$ ; R = Ac

---

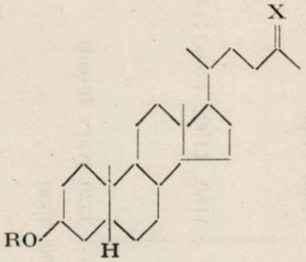
[4] T. Kimura and G. Sugiyama, *J. Biochem.*, **29**, 409 (1939).

[5] K. R. Bharucha, G. C. Buckley, C. K. Cross, L. J. Rubin and P. Ziegler, *Canad. J. Chem.*, **34**, 982 (1956).

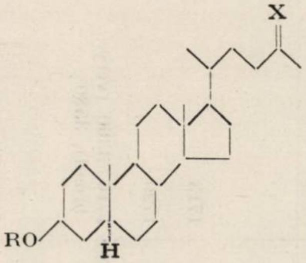
[6] H. de Vries and H. J. Backer, *Rec. Trav. chim.*, **69**, 759 (1950).

[7] E. D. Bergmann, M. Rabinovitz and Z. H. Levison, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 1239 (1959).

[8] F. Riendel and K. Niederländer, *Liebigs Ann. Chem.*; **522**, 218 (1936).



Va : X = O ; R = H
Vb : X = O ; R = Ac
VIa : X = $H_2$ ; R = H



VIIa : X = O ; R = H
VIIb : X = O ; R = Ac
VIIIa : X = $H_2$ ; R = H
VIIIb : X = $H_2$ ; R = Ac

The results of the infrared spectral measurements, carried out on the described compounds, are listed in table 1. It follows from these data that the 24-ketones possess a strong band (A) between 585 and 598 $cm^{-1}$. This range is identical with that given for aliphatic methylketones and assigned to the in-plane bending vibration of the carbonyl group.[10,11] The absorption of the 20-oxopregnanes appears in the same range.[12] We note that in the spectrum of the $3\alpha$, $6\alpha$-dihydroxylated 24-ketone Ia the A band is present only as a shoulder on a stronger band at 601 $cm^{-1}$. The corresponding non-ketonic compound IIa has the same absorption pattern in this range, namely a shoulder at 592 $cm^{-1}$ on a stronger band at 605 $cm^{-1}$. Another non-ketonic compound showing a prominent peak in the carbonyl in-plane bending region is the compound IVb. Therefore, the presence of the A band is not a reliable evidence concerning the presence of a methylketonic group.

On the other hand, we observed that a band (A′), occurring in a narrow frequency range (552–555 $cm^{-1}$), accompanies almost constantly (it lacks only from Vb) the A band. The A′ band is absent from all non-ketonic compounds; its intensity is about 2/3 from that of the A band. It is important to mention that Lecomte[9] and Katon[10] reported another frequency range (510–530 $cm^{-1}$) for a band accompanying the main carbonyl absorption in methylketones, and Weinmann[11] did not indicate any band below 580 $cm^{-1}$ correlable with the C = O group of 20-oxopregnanes. We consider that a definitive elucidation of this problem needs a larger number of examples than those given in the present paper.

As for the absorptions of the acetoxy groups, we found that they occur in the ranges indicated by Weinmann.[12] He reported that the equatorial acetoxy group has prominent peaks at 608–614 $cm^{-1}$ and 662–670 $cm^{-1}$; the higher frequency band is sensible to the conformation of the acetoxy group, which by an axial AcO is shifted to 628–636 $cm^{-1}$ in

---

[9] J. Lecomte, M. L. Josien and J. Lascombe, *Bull. Soc. chim. France*, **1956**, 163.

[10] J. E. Katon and F. F. Bentley, *Spectrochim. Acta*, **19**, 639 (1963).

[11] S. Weinmann, *Compt. rend.*, **255**, 2072 (1962).

[12] S. Weinmann and J. Weinmann, *Compt. rend.*, **256**, 2578 (1963).

*Table 1*

| SUBSTANCE | ABSORPTION FREQUENCIES (determined in KBr)[13] | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | REGION: 500 — 700 $\text{cm}^{-1}$ | | | | | | | | | | 700 — 3800 $\text{cm}^{-1}$ |
| | | | B″ | A′ | | A | B′ | | B | | |
| 1. KETONES : | | | | | | | | | | | |
| a) *Hydroxy derivatives* : | | | | | | | | | | | |
| 24-Methyl-5β-cholane-3α-ol-24-one (Va) | 505 | 518 | | 552 | | 595 | 604<br>614 | | | | 1713 |
| 24-Methyl-$\Delta^5$-cholen-3β-ol-24-one (IIIa) | 505 | 535 | | 555 | | 585 | 600 | 625 | | | 1720 |
| 24-Methyl-5β-cholane-3α, 6α-diol-24-one (Ia) | | 520 | | 555 | | [590]* | 601 | 635 | | 680 | 1716, 3360 (very broad), 3580 |
| b) *Acetoxy derivatives* : | | | | | | | | | | | |
| 24-Methyl-3α-acetoxy-5β-cholane-24-one (Vb) | 505 | | 542 | | | 598 | 615 | | 658 | | 1262,1720,1735 |
| 24-Methyl-3β-acetoxy-5α-cholane-24-one (VIIb) | 505 | | 540 | 552 | 573 | 590 | 608 | | 665 | | 1260, 1730 |
| c) *Tosyloxy derivatives* : | | | | | | | | | | | |
| 24-Methyl-3α,6α-ditosyloxy-5β-cholane-24-one (Ic) | | 516 | | 555 | 575 | 588 | | | 668 | | 1180, 1192, 1365,1718 |
| 2. NONKETONIC COMPOUNDS : | | | | | | | | | | | |
| a) *Hydroxy derivatives* : | | | | | | | | | | | |
| 24-Methyl-5β-cholane-3α-ol (VIa) | | | | | | | 605<br>613 | | (655) | | 3320 (very broad) |
| 24-Methyl-5β-cholane-3α,6α-diol (IIa) | | | | | | [592] | 605 | 630 | | 690 | 3350 |
| b) *Acetoxy derivatives* : | | | | | | | | | | | |
| 24-Methyl-3β-acetoxy-5α-cholane (VIIIb) | 503 | 510 | 540 | | | | 608 | | 664 | | 1265, 1748 |
| 24-Methyl-3β-acetoxy-$\Delta^5$-cholene (IVb) | | 510 | 542 | | 568 | 585 | 605 | 624 | 670 | | 1262, 1732 |

*[ ] = shoulder

[13] The measurements were performed in KBr pellets, using a Zeiss UR 10 spectrometer, with KBr prisma for the region 500 — 700 $\text{cm}^{-1}$.

contrast to the lower frequency band. Our acetoxy compounds presented bands at 605—615 cm$^{-1}$ (B′) and 658—670 cm$^{-1}$ (B),in concordance with their equatorial orientation. Beside these bands we found a third band (B″) which appears constantly between 540—545 cm$^{-1}$ in all acetoxy compounds and is absent from the others ; it is thus very probably correlable with the AcO groups. We may ascribe to this B″ band an important diagnostic value, since there are many non-acetoxylated compounds — e.g. Ia, IIa, IIIa,Va and VIa—which absorb strongly in the range of the B′ band, or in its very neighbourhood. We cannot decide as yet whether the B″ band is affected by conformational factors or not, since all the studied compounds had only equatorial conformation.

In the spectrum of the ditosylate Ic we observed two very strong peaks (at 555 and 668 cm$^{-1}$) whose intensities surpass by far those of the carbonyl and acetoxy bands. The lower frequency band overlaps the A′ band of the keto group. A strong absorption in this frequency range was observed by H. Mantsch and O. Maior [14] in a series of phenoxathiin-sulphones and was correlated with the $SO_2$ group.

## EXPERIMENTAL

The melting points were determined in capillary, and are uncorrected. The rotations are given in chloroform. The elemental analyses were carried out in the microanalytical laboratory of the Chemical Institute, under the leadership of Dr Maria Ionescu.

The purity of the prepared substances was verified by thin layer chromatography on silica gel G.

### *24-Methyl-5β-cholane-3α,6-α-diol-24-one diacetate* (*Ib*)

The diacetate of hyodesoxycholic acid (30.5 g, m.p. 120—125°) was treated with 120g of $SOCl_2$ at 0°, and allowed to stand overnight at room temperature. The excess reagent was removed *in vacuo* the residue was dissolved in anh. benzene, and concentrated *in vacuo* to the dryness. This operation was repeated twice, and the obtained oily material was kept one day *in vacuo* over NaOH.

The Grignard reagent was prepared starting with 17.8 g of magnesium, 80 g of methyl iodide, in 300 ml of dry ether. A solution of 160 g of anh. $ZnCl_2$ in 400 ml of dry ether was added, under ice-cooling. The solution was diluted with 200 ml of dry toluene, and the above obtained substance dissolved in 200 ml of dry toluene was introduced, under cooling. The reaction mixture was heated on a steam bath, under vigorous stirring, for one hour, and poured then into 2 000 ml of water containing 30 ml of conc. HCl. The organic layer was separated, and the aqueous one extracted with toluene. The organic layers were washed with dil. NaOH solution, and finally with water (from the alkaline solutions about 10 g of unchanged hyodesoxycholic acid could be recovered by acidulation). The toluenic solution, after drying over $MgSO_4$, was evaporated *in vacuo* to the dryness, and the oily residue chromatographied on 200 g of alumina (activity V). The first fractions eluted with about 4 000 ml of petroleum ether gave rise to 13—15 g of a crystalline product melting at 145—147°, which recrystallized from benzine melted at 153—155°C, $[\alpha]_D = +21°$. IR absorptions (in $CCl_4$) : 1740, 1720 (shoulder), 1245 cm$^{-1}$.

$C_{29}H_{46}O_5$(474.7) *Calcd.* : C, 73.37 ; H, 9.77. *Found* : C, 73.66 ; H, 9.81.

---

[14] Private communication.

*24-Methyl-5β-cholane-3α,6α-diol-24-one (Ia)*

By refluxing the diacetate Ib in methanol containing 4% KOH, for 2 hours. The crude product was recrystallized from benzine-benzene 1 : 2; m.p. 115–117°C, $[\alpha]_D = +4°$.

$C_{25}H_{42}O_3$ (390.6) *Calcd.* : C, 76.87 ; H, 10.84. *Found* : C, 76.53 ; H, 10.71.

*24-Methyl-5β-cholane-3α,6α-diol (IIa)*

The substance Ia (1 g) was treated with 2 ml of diethyleneglycol, 0.2 ml of hydrazine-hydrate (80%) and 0.3 g of KOH. The mixture was heated in a flask with descending condenser at 120° (external temp.) for one hour, and then the temperature was raised to 200–205° (external) and maintained here for 4 hours. After cooling, 20 ml of water were added, and the mixture was poured into 50 ml of water containing 5 ml of conc. HCl. The precipitate was filtered, washed with water, and dried. The crude product was recrystallized twice from acetone, yielding 0.51 g of pure IIa ; m.p. 144–145°, $[\alpha]_D = +8°$.

$C_{25}H_{44}O_2$ (376.6) *Calcd.* : C, 79.72 ; H, 11.77. *Found*: C, 79.71 ; H, 12.00.

*24-Methyl-5β-cholane-3α, 6α-diol diacetate (II b)*

From IIa with acetic anhydride in dry pyridine, 48 hours standing at room temperature Recrystallization from acetone ; m.p. 157–159°C. IR absorptions (in KBr) : 1250, 1740 $cm^{-1}$

$C_{29}H_{48}O_4$(460.7) *Calcd.* : C, 75.60 ; H, 10.50. *Found* : C, 75.25 ; H, 10.87.

*24-Methyl-5β-cholane-3α, 6α-diol-24-one ditosylate (Ic)*

The substance IIb (2.4 g) was treated with 2.9 g of tosyl chloride in 5 ml of dry pyridine, and allowed to stand 2 days at room temperature. The crude product was recrystallized twice from a mixture of methanol and ethyl acetate 3 : 1, yielding 3.4 g of Ic ; m. p. 130–132°.

$C_{19}H_{54}O_7S_2$ (698.9) *Calcd.* : S, 9.17. *Found* : S, 9.61.

*24-Methyl-Δ⁵-cholen-3β-ol-24-one (IIIa)*

The ditosylate Ic (2.1 g) was dissolved in 21 ml of dimethylformamide, and 3.1 of kalium acetate in 5.2 ml of water were added. The mixture was heated on water-bath for 4 hours, and then poured into 20 ml of water containing 20 ml of conc. HCl. The precipitate was filtered, washed with water, and dried. The crude product was refluxed for 2 hours with 25 ml of 4% methanolic KOH solution, diluted with 10 ml of water, and poured into 40 ml of 5% HCl. The precipitate was filtered, washed with water, and dried *in vacuum* at room temperature over $P_2O_5$. Two recrystallizations from methanol and ethyl acetate afforded 240 mg of IIIa ; m.p. 118–120° with previous softening at about 115°, $[\alpha]_D = -46°$ (in lit.[6] m. p. 122–123°, $[\alpha]_D = -45.5°$).

*24-Methyl-Δ⁵-cholen-3β-ol-24-one acetate (IIIb)*

From IIIa, as in the case of IIb. Recrystallization from ethyl acetate ; m. p. 145–147 (in lit.[6] m.p. 150–150.5°).

$C_{27}H_{42}O_3$ (414.6) *Calcd.* : C, 78.21 ; H, 10.20. *Found* : C, 78.18 ; H, 10.20.

*24-Methyl-Δ⁵-cholen-3β-ol (IVa)*

From IIIa, as in the case of IIa. Recrystallizations from methanol, m.p. 127–129°, $[\alpha]_D = -47°$ (in lit.[6] m.p. 127–128°, $[\alpha]_D = -46.3°$).

$C_{25}H_{42}O$ (358.6) *Calcd.* : C, 83.73 ; H, 11.80. *Found* : C, 83.60 ; H, 12.01.

### *24-Methyl-$\Delta^5$-cholen-3β-ol acetate (IVb)*

From IVa, as in the case of IIb. The crude product was chromatographied on silica gel, then recrystallized from methanol, and isopropylic alcohol. The acetate IVb showed two melting points, at 115–116° and 125–127° (in lit. 116–117° and 129°[6]; 85° and 114°[7]).

### *24-Methyl-5β-cholane-3α-ol-24-one (Va)*

The lithocholic acid acetate (2 g) was treated with $SOCl_2$ and then with $Zn(CH_3)_2$ as in the case of Ib. The excess reagent was destroyed with a 50 % $NH_4Cl$ solution under cooling and the crude product hydrolyzed by refluxing with 50 ml of 4 % methanolic KOH solution, for 2 hours. The half of the solvent was removed by distillation, and the solution poured into 10 % HCl. The precipitate was filtered, washed with water, and dried. Two recrystallizations from methanol containing some active coal afforded about 1 g of impure Va, contaminated with a less polar impurity, as showed the thin layer chromatography on silica gel G. The purification of the obtained product was carried out by chromatography on a silica gel column (90 g) containing 15 % water. The less polar impurity was eluted with hexane-ether 1 : 20 and 1 : 10, and the main product with hexane-ether 1 : 1. A quantity of about 850 mg of pure Va was thus obtained; m.p. 160–161°, $[\alpha]_D = +25°$ (in lit.[8] m.p. 157–158°).

$C_{25}H_{42}O_2$ (374.2) *Calcd.* : C, 80.15 ; H, 11.30. *Found* : C, 80.18 ; H, 11.13.

The less polar fraction (130 mg) melted at 113–114°; its structure was not yet established.

### *24-Methyl-5β-cholan-3α-ol-24-one acetate (Vb)*

From Va, as in the case of IIb. Recrystallization from methanol; m.p. 148–150° (in lit.[8] m.p. 145–146°).

### *24-Methyl-5β-cholan-3α-ol (VIa)*

Huang-Minlon reduction of 700 mg Va, under the conditions given for IIa, afforded 450 mg of pure VIa, after two recrystallizations from methanol; m.p. 147–148°.

$C_{25}H_{44}O$ (360.6) *Calcd.* : C,83.26 ; H, 12.30. *Found* : C, 83.39; H, 12.27.

### *24-Methyl-5α-cholan-3β-ol-24-one (VIIa)*

From 1.5 g of 3β-hydroxy-5α-cholanic acid acetate; the reaction was carried out as in the case of Va. The crude product was recrystallized from methanol, affording 1.15 g of VIIa; m. p. 135–137°, $[\alpha]_D = [\alpha]_D +15.7°$. IR absorptions (in KBr) : 1712, 3420 (very broad) $cm^{-1}$.

$C_{25}H_2O_2$ (374.6) *Calcd.* : C, 80.15 ; H, 11.30. *Found* : C, 80.11 ; H, 11.34.

### *24-Methyl-5α-cholan-3β-ol-24-one acetate (VIIb)*

From VIIa, as in the case of IIb. Recrystallization from methanol; m. p. 185–186°.

$C_{27}H_{44}O_3$ (416.6) *Calcd.* : C, 77.83 ; H, 10.64. *Found* : C, 78.12 ; H, 10.82.

### *24-Methyl-5α-cholan-3β-ol (VIIIa)*

From 700 mg of VIIa, under the conditions given for IIa, and purification from methanol; m. p. 127–128°C. Yield : 500 mg.

$C_{25}H_{44}O$ (360.6) *Calcd.* : C, 83.26 ; H, 12.39. *Found* : C, 83,36 ; H, 12.32.

### *24-Methyl-5α-cholan-3β-ol acetate (VIIIb)*

From VIIIa, as in the case of IIb. Recrystallization from methanol; m. p. 128–129°.

*24-Methyl-Δ⁵-cholen-3β-ol acetate (IVb)*

From IVa, as in the case of IIb. The crude product was chromatographied on silica gel, then recrystallized from methanol, and isopropylic alcohol. The acetate IVb showed two melting points, at 110–116° and 125–127° (in lit. 116–117° and 126°⁴; 85 and 114°⁷).

*24-Methyl-5β-cholan-3α-ol-24-one (Va)*

The lithocholic acid acetate (3 g) was treated with $SOCl_2$ and then with $Zn(CH_3)_2$ as in the case of IIb. The excess reagent was destroyed with a 30% $NH_4Cl$ solution under cooling and the crude product hydrolysed by refluxing with 50 ml of 4% methanolic KOH solution, for 2 hours. The half of the solvent was removed by distillation, and the solution poured into 10% HCl. The precipitate was filtered, washed with water, and dried. Two recrystallizations from methanol containing some active coal afforded about 1.2 g impure Va, contaminated with a less polar impurity, as showed the thin layer chromatography on silica gel G. The purification of the obtained product was carried out by chromatography on a silica gel column (30 g) containing 15% water. The less polar impurity was eluted with hexane-ether 1 : 20 and 1 : 10, and the main product with hexane-ether 1 : 1. A quantity of about 850 mg of pure Va was thus obtained; m.p. 160–161°, $[\alpha]_D = +35°$ (in lit.⁴ m.p. 157–158°).

$C_{25}H_{42}O_2$ (374.6) Calcd.: C, 80.15; H, 11.30. Found: C, 80.18; H, 11.13.

The less polar fraction (130 mg) melted at 113–114°; its structure was not yet established.

*24-Methyl-5β-cholan-3α-ol-24-one acetate (Vb)*

From Va, as in the case of IIb. Recrystallization from methanol; m.p. 148–150° (in lit.⁵ m.p. 145–146°).

*24-Methyl-5β-cholan-3α-ol (VIa)*

Huang-Minlon reduction of 700 mg Va, under the conditions given for IIa, afforded 450 mg of pure VIa, after two recrystallizations from methanol; m.p. 147–148°.

$C_{25}H_{44}O$ (360.6) Calcd.: C, 83.26; H, 12.30. Found: C, 83.39; H, 12.37.

*24-Methyl-5α-cholan-3β-ol-24-one (VIIa)*

From 1.5 g of 3β-hydroxy-5α-cholanic acid acetate; the reaction was carried out as in the case of Va. The crude product was recrystallized from methanol, affording 1.05 g of VIIa; m.p. 135–137°; $[\alpha]_D = +17.7°$. IR absorptions (in KBr): 1712, 3420 (very broad) $cm^{-1}$.

$C_{25}H_{42}O_2$ (374.6) Calcd.: C, 80.15; H, 11.30. Found: C, 80.11; H, 11.34.

*24-Methyl-5α-cholan-3β-ol-24-one acetate (VIIb)*

From VIIa, as in the case of IIb. Recrystallization from methanol; m.p. 135–136°.

$C_{27}H_{44}O_3$ (416.6) Calcd.: C, 77.83; H, 10.64. Found: C, 78.12; H, 10.82.

*24-Methyl-5α-cholan-3β-ol (VIIIa)*

From 700 mg of VIIa, under the conditions given for IIa, and purification from methanol, m.p. 127–128°. Yield 500 mg.

$C_{25}H_{44}O$ (360.6) Calcd.: C, 83.26; H, 12.29. Found: C, 83.20; H, 12.32.

*24-Methyl-5α-cholan-3β-ol acetate (VIIIb)*

From VIIIa, as in the case of IIb. Recrystallization from methanol; m.p. 125–126°.

---

Revue Roumaine de Chimie, 9, 897–905 (1964).

Revue Roumaine de Chimie, 9, 865–866 (1964)

# REACTION OF 2,6-DIMETHYL-4-PYRONE WITH ACETOACETONITRILE

D. FĂRCAȘIU

Polytechnical Institute, str. Polizu 1, Bucharest

*Received July 15, 1964*

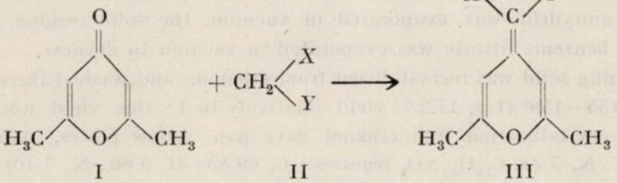
The synthesis and infrared spectrum of 4-(acetylcyanomethylene)-2,6-dimethyl-4H-pyran is reported.

The 4-pyrone carbonyl group behaves anomalously. It undergoes condensation reactions only with compounds containing very active methylene groups.[1,2]

It was reported[2] that 2,6-dimethyl-4-pyrone (I) reacted with malononitrile (IIa) or ethyl cyanoacetate (IIb) in order to give the corresponding condensation products, IIIa and b, but failed to react with diethyl malonate (IIc) and with acetylacetone (IId).

From these data it appears that a cyano group is a more effective activating group on a neighbouring methylene than carbetoxy or acetyl groups, and that at least one cyano group is needed in II for the reaction with compound I.

It was therefore inferred that acetoacetonitrile (cyanoacetone) (IIe) ought to be able to react with 2,6-dimethylpyrone (I). Verification of this assumption directed us to the synthesis of 4-(acetylcyanomethylene)-2,6-dimethyl-4H-pyran (IIIe).



I II III

| | a | b | c | d | e |
|---|---|---|---|---|---|
| *X* | $-CN$ | $-CN$ | $-COOEt$ | $-COCH_3$ | $-CN$ |
| Y | $-CN$ | $-COOEt$ | $-COOEt$ | $-COCH_3$ | $-COCH_3$ |

---

[1] L. L. Woods, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 1440 (1958).

[2] M. Ohta and H. Kato, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **32**, 707 (1959).

This reaction is difficult to carry out, because acetoacetonitrile (IIe) is very unstable. However, its synthesis and use in reactions was studied systematically by J. Pascual and F. Serratosa.[3] Their method of synthesizing acetoacetonitrile is laborious, but reliable.

By using this procedure for obtaining an ethereal solution of the unstable acetoacetonitrile, we were able to perform its reaction with 2,6-dimethylpyrone, and to obtain the condensation product IIIe in 5–17% yield.

The infrared spectrum of compound IIIe exhibits a strong absorption band at 2190 $cm^{-1}$ ($-C \equiv N$ stretching). Two very strong absorption bands in the 1600–1700 $cm^{-1}$ range were assigned to the $C = C$ (1667 $cm^{-1}$) and $C = O$ (1625 $cm^{-1}$) stretching, by analogy with literature data.[4] Another support for this assignment is given by the IR spectrum of IIIa [1] which exhibits in the 1600–1700 region a single strong absorption band, at 1665 $cm^{-1}$, due undoubtedly to the $C = C$ stretching.

## EXPERIMENTAL

Pure acetic acid (2.10 g, 35 mmoles) was added at 0° to sodio-acetoacetonitrile [3] 4.4 g, 42 mmoles) in absolute ether (80 ml). The mixture was maintained for 1 hour at 0°, with occasional shaking, then the solid products were filtered off and washed with ether. The solution and ether washings were combined.

This solution of compound IIe was added gradually (0.5 hr) into a solution of compound I (3.8 g, 31 mmoles) in 80 ml acetic anhydride, heated at 100–110° (oil bath). Care must be taken that the acetoacetonitrile solution must not come into contact with the hot reaction flask walls, before mixing with the pyrone solution (acetoacetonitrile polymerises very easily).

The reaction flask was equipped with an empty water condenser, in order to ensure ether evaporation. During the dropping of compound IIe the oil bath was maintained at 100–110°, the reaction mixture having a temperature of 70–80°.

When the addition was completed, the reaction mixture was heated until it reached 135° (20 minutes), then water was run through the condenser and the mixture was refluxed for 2 hours.

The acetic anhydride was evaporated in vacuum, the solid residue was dissolved in benzene, and the benzenic filtrate was evaporated in vacuum to dryness.

The remaining solid was recrystallized from ethanol, and washed three times with cold ethanol; m.p. 155–159° (1 g, 17.2% yield relatively to I; this yield was poorly reproducible). Further recrystallization from ethanol gave pale yellow plates, m.p. 163° (*Found*: C, 69.97; H, 6.28; N, 7.22. $C_{11}H_{11}NO_2$ *requires*: C, 69.83; H, 5.86; N, 7.40).

The infrared spectrum was determined in a KBr disk, with a double beam Jena UR-10 spectrophotometer: 2190 (s, $\nu_{C\equiv N}$), 1667 (vs, $\nu_{C=C}$), 1625 (vs, $\nu_{C=O}$), 1572 (s), 1484 (vs), 1427 (s), 1413 (s), 1358 (m), 1335 (vs), 1283 (s), 1245 (vs), 953 (m), 942 (s), 914 (s), 897 (m), 885 (m), 615 (m) $cm^{-1}$ (the weak bands were not listed).

*Acknowledgements*: The author thanks professor C. D. Nenitzescu for his support, and Dr. A. T. Balaban for helpful discussions.

---

[3] J. **Pascual** and F. **Serratosa**, *Anales real Soc. españ. Fís. Quím.*, **50B**, 471 (1954).

[4] A. T. **Balaban**, P. T. **Frangopol**, A. R. **Katritzky** and C. D. **Nenitzescu**, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 3889.

Revue Roumaine de Chimie, 9, 867–870 (1964)

# METHYLENE BASES OF HETEROCYCLES. VI.[1] THERMAL REACTION OF CERTAIN CARBOXYLIC ESTERS

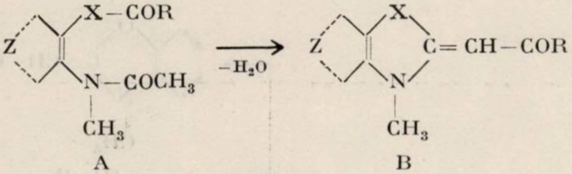
VIORICA I. DÉNES,[2] GHEORGHE CIURDARU and MARCELA FĂRCĂȘAN

Chemical Institute of the Academy of the R.P.R., Cluj

*Received August 10, 1964*

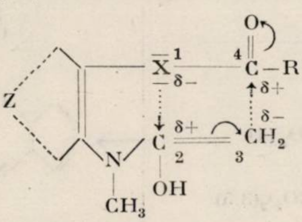
The thermal reaction of the 2-methylacetylamino-O-(4-nitrobenzoyl)- and -O-(3.5-dinitrobenzoyl)-phenol, leading to N-methyl-2-acylmethylene-benzoxazolines, is described. These transformations differ from those of the corresponding sulfur compounds[1,3] only in the formation of a number of by-products.

In our previous papers[1,3] we showed the generality of the formation of the 4-thiazolinic ring according to scheme 1, where X = S.



Scheme 1

We assumed that the reaction proceeds through a concerted electron transfer, involving nucleophilic attacks of two electron rich centres (1, 3) upon two others (2, 4) with electron deficiency (see scheme 2).



Scheme 2

If we maintain Z and R constant, the course of the reaction will be influenced only by X. A strongly nucleophilic X will promote the reaction, facilitating the 1 → 2 attack. The reaction will be also favoured by an

---

[1] Paper V : V. I. Dénes, Gh. Ciurdaru and M. Fărcășan, *Rev. Roumaine Chim.*, **9**, 375 (1964).

[2] To whom the correspondence concerning this paper should be addressed.

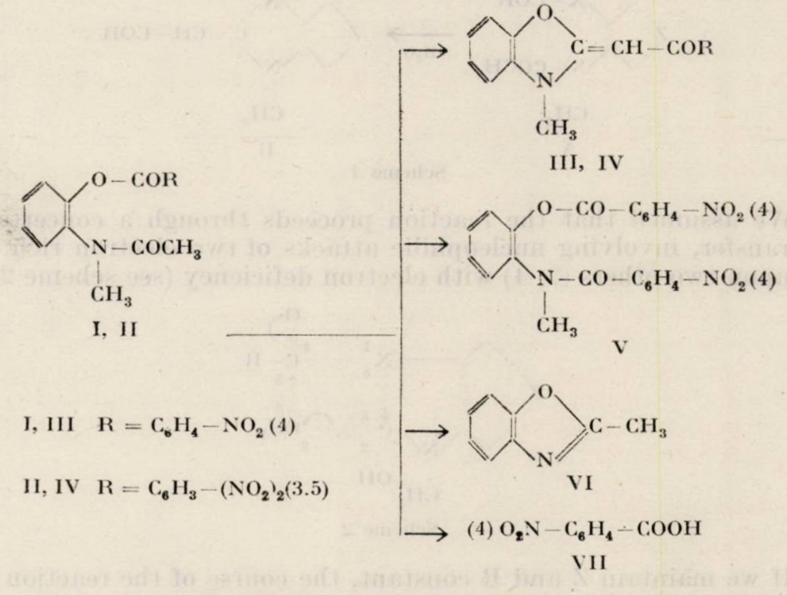
[3] V. I. Dénes, Gh. Ciurdaru and M. Fărcășan, *Chem. Ber.*, **96**, 2691 (1963).

X whose ability to provide electrons to the partial positivated neighbouring centre $C_4$ is less marked ; thus, this latter becomes more accessible to a nucleophilic attack from the centre $C_3$.

In order to substantiate experimentally these considerations, we studied the thermal rearrangement of some oxygenated compounds type A. By replacing X = S with X = O an inhibition of the reaction is to be expected, owing, on the one hand, to the lower nucleophilicity of the oxygen atom, and on the other, to the less marked positive character of the carbonylic C atom in $-O-CO-R$ than in $-S-CO-R$.

Indeed, we observed that the thermal rearrangement of the 2-methylamino-O-(4-nitrobenzoyl) (I)- and -(3.5-dinitrobenzoyl) (II)-aminophenol, respectively, occurs at higher temperatures as in the case of their sulfur analoga, and the yields in N-methyl-2-acylmethylene-benzoxazolines (III, IV) are only 14 and 17% respectively (as compared with the almost quantitative yields of the corresponding sulfur compounds).

Since the rearrangement is inhibited, the side reactions come in prominence. Careful investigation of the crude reaction product obtained from I, resulted not only in the isolation of the expected benzoxazoline III, but also in the separation of the by-products V, VI, and VII.



I, III R = $C_6H_4-NO_2$ (4)

II, IV R = $C_6H_3-(NO_2)_2$(3.5)

The formation of V may be explained by a transacylation between two molecules of the starting substance I. Simultaneously, the debenzoylated I molecule can undergo a ring closure, with concomitant departure of the methyl group from the N atom, affording the compound VI. The formation of this latter is possible also from the 2-methylacetylaminophenol resulted hydrolytically from I. As a proof, we brought about the pyrolytic conversion of the 2-methylacetylamino-phenol into compound VI. The presence of the 4-nitrobenzoic acid in the reaction mixture can be attributed, undoubtedly, to the 4-nitrobenzoyl group of the I.

## EXPERIMENTAL

The melting points were determined by a "Boetius-Mikroheitztisch".

*N-Methylacetyl-O-(4-nitrobenzoyl)-[2-aminophenol]* (*I*). The 2 dimethylbenzoxazolium iodide (1/10 mol) was dissolved in 500 ml of hot water and treated with a small excess of 2n NaOH. After cooling, the solution was shaken in a separatory funnel with 1/10 mol of 4-nitrobenzoyl chloride in 400 ml of ether. The ethereal layer was separated and evaporated. The crystalline residue was washed with dil. NaOH and then with water. Recrystallization from aqueous acetone or aqueous ethanol afforded a product melting at 104–104.5°. Yield 74%.

$C_{16}H_{14}N_2O_5$ (314.3) *Calcd.:* N, 8.92. *Found:* N, 8.98

*N-Methylacetyl-O-(3.5-dinitrobenzoyl)-[2-aminophenol]* (*II*)

was prepared under the conditions given for the substance I. M. p. 134° (from benzene and petroleum ether).

$C_{16}H_{13}N_3O_7$ (359.3) *Calcd.:* N, 11.70. *Found:* N, 11.71

*Thermal reaction of ester I.* The compound was heated in a test tube immersed in an alloy bath, at 225–230°, for 40 minutes. After melting, the compound changed gradually its colour becoming finally dark brown. After some minutes a slight effervescence could be observed. The crude reaction product was then cooled, treated with ether, and filtered.

*N-Methyl-2-(4-nitrobenzoyl)methylene-benzoxazoline* (*III*).

The fraction insoluble in ether was refluxed with ethanol. The insoluble white residue was filtered at heat. From the hot ethanolic solution an orange precipitate was separated, by addition of water, which was recrystallized from aqueous ethanol or aqueous pyridine. M. p. 231.5–232°. Yield 12–14%.

$C_{16}H_{12}N_2O_4$ (296.3) *Calcd.*: N, 9.45. *Found*: N, 9.31.

*Hydrochloride.* A suspension of compound III in ethanol was treated dropwise with conc. hydrochloric acid until it was completely dissolved. The hydrochloride was then precipitated with ether and yellow crystalls were obtained, which were purified by repeated dissolution in ethanol and by precipitation with ether. On heating, the hydrochloride loses the HCl and melts at the m.p. of compound III.

$C_{16}H_{12}N_2O_4.HCl$ (332.7) *Calcd.:* N, 8.42. *Found*: N, 8.67.

*N-Methyl-N.O-bis(4-nitrobenzoyl)-[2-aminophenol]* (*V*).

a) The white residue, insoluble in ethanol, was recrystallized from aqueous acetone. M. p. 223°, not depressed when mixed with a sample prepared as below.

$C_{21}H_{15}N_3O_7$ (421.3) *Calcd.:* N, 9.97. *Found*: N, 10.03.

b) Stoichiometric quantities of 2-[methyl-(4-nitrobenzoyl)]-amino-phenol (see below) dissolved in dil. NaOH and 4-nitrobenzoyl chloride in chloroform were shaken for some minutes in a separatory funnel. The chloroformic layer was separated and evaporated and the residue was recrystallized from aqueous acetone. M. p. 223°.

$C_{21}H_{15}N_3O_7$ (421.3) *Calcd.*: N, 9.97. *Found*: N, 9.92.

*2-[Methyl-(4-nitrobenzoyl)]amino-phenol*. The *V* was heated with dil. NaOH till complete dissolution occurred (cca. 10 min.). The formed 2-[methyl-(4-nitrobenzoyl)]amino-phenol was precipitated, after cooling, with $CO_2$. M.p. 202.5–203° (from aqueous ethanol) not depressed when mixed with a sample prepared from 2-methyl-aminophenol and 4-nitrobenzoyl chloride, under the condition reported by J. H. Ranson.[4]

*2-Methylbenzoxazole* (*VI*). The ethereal filtrate obtained by treatment of the crude product of the thermal reaction was washed with dil. NaOH. The organic layer was then separated and evaporated. The oily residue was purified by distillation and VI identified as perchlorate; m. p. 160–161°, not depressed when mixed with an authentic sample of 2-methylbenzoxazolium perchlorate.

*4-Nitrobenzoic acid* (*VII*). From the above resulted aqueous alcaline layer VII was precipitated with dil. HCl; m.p. 240–241°.

### *N-Methyl-2-(3.5-dinitrobenzoyl)methylene-benzoxazoline* (*IV*).

The ester II was heated at 215–220° for 15 minutes. The product was then treated with acetone and filtered. Recrystallization from aqueous acetone afforded an orange product melting at 254–254.5°. Yield 17%.

$C_{16}H_{11}N_3O_6$ (341.3) *Calcd.* : N, 12.31. *Found* : N, 12.68.

---

[4] J. H. Ranson, *Amer. Chem. J.*, **23**, 34 (1900).

Revue Roumaine de Chimie. **9**, 871–878 (1964)

# FREE RADICALS IN ENZYMIC REACTIONS. III

## KINETIC AND THERMODYNAMIC CHARACTERISTICS OF *p*-PHENYLENDIAMINE OXIDATION IN THE PRESENCE OF CERULOPLASMIN

OSWALD HÖRER,* ERNEST THOMAS, MARIA MIRA and CLAUDE NICOLAU

Research Centre of the Ministry of Health, Bucharest

*Received June 28, 1964*

During the oxidation-reaction of *p*-phenylendiamine in the presence of ceruloplasmin at different concentrations and temperatures, the kinetic study of the spectrum from 220 to 535 mμ permitted the determination of the apparent activation energies of at least two reactions taking place in the system. The Michaelis constant $K_M$, the free energy, the enthalpy, and the formation entropy of the enzyme-substrate complex having the characteristics of a free radical, corresponding to the absorption band at 479 mμ, were calculated. The possible existence of two oxidation mechanisms is discussed : one aerobic, and another anaerobic of the second stage of the enzymic reaction.

In our previous works [1,2] we reached the conclusion that, during the enzymic oxidation of *p*-phenylendiamine in the presence of ceruloplasmin, a free radical corresponding to the enzyme-substrate complex is formed; this radical was attributed the absorption band from 479 to 480 mμ, in the visible range.

Independently, Peisach and Levine [3] ascribed the band at 320 mμ to the free radical detected by them.

The present paper proposes to investigate the possible reaction mechanisms on the basis of kinetic data.

### RESULTS AND DISCUSSIONS

By using similar experimental materials as well as the same apparatuses as in the previous notes, [1,2] we undertook the spectrophotometric study of the kinetics of the reactions occurring in the system mentioned above.

---

* Institute of Inframicrobiology of the Academy of the R.P.R.

[1] Cl. Nicolau, O. Hörer, E. Thomas, E. Stroescu and I. Pascaru, *Rev. Roumaine Chim.*, **9**, 319 (1964).

[2] Cl. Nicolau, E. Thomas, O. Hörer and E. Stroescu, *Rev. Roumaine Chim.*, **9**, 325 (1964).

[3] I. Peisach and W. E. Levine, *Biochim. Biophys. Acta*, **77**, 615 (1963).

The control absorption spectrum of *p*-phenylendiamine in a buffered solution of 0.4 M acetate (pH – 5.5), used in all our determinations, reveals a pronounced maximum at 236 mμ, and a diffuse absorption band centred at about 280 mμ, the ratio of the maximum extinctions being $E_{236}/E_{280} = 4.6$. Ceruloplasmin gave a quite clear maximum at 228 mμ, and a more reduced and diffused maximum at 278 mμ, the ratio of the maximum extinctions being $E_{228}/E_{278} = 5.8$.

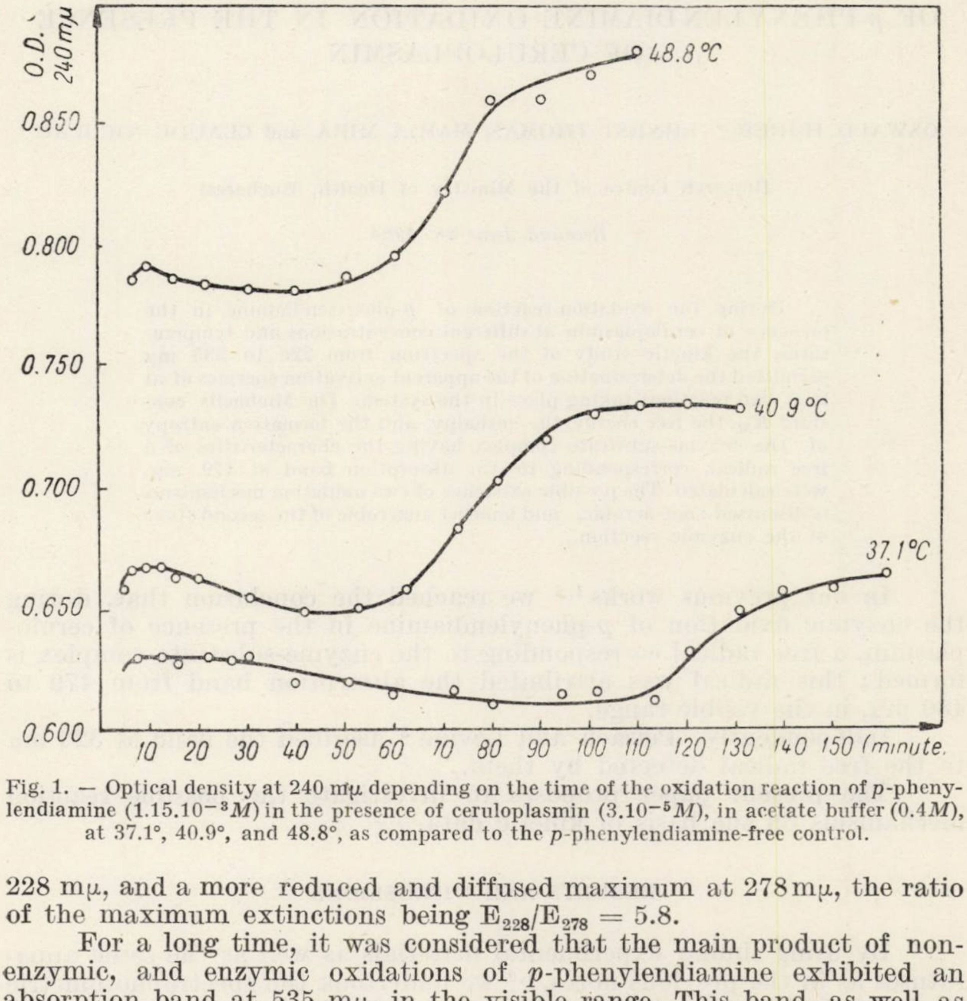
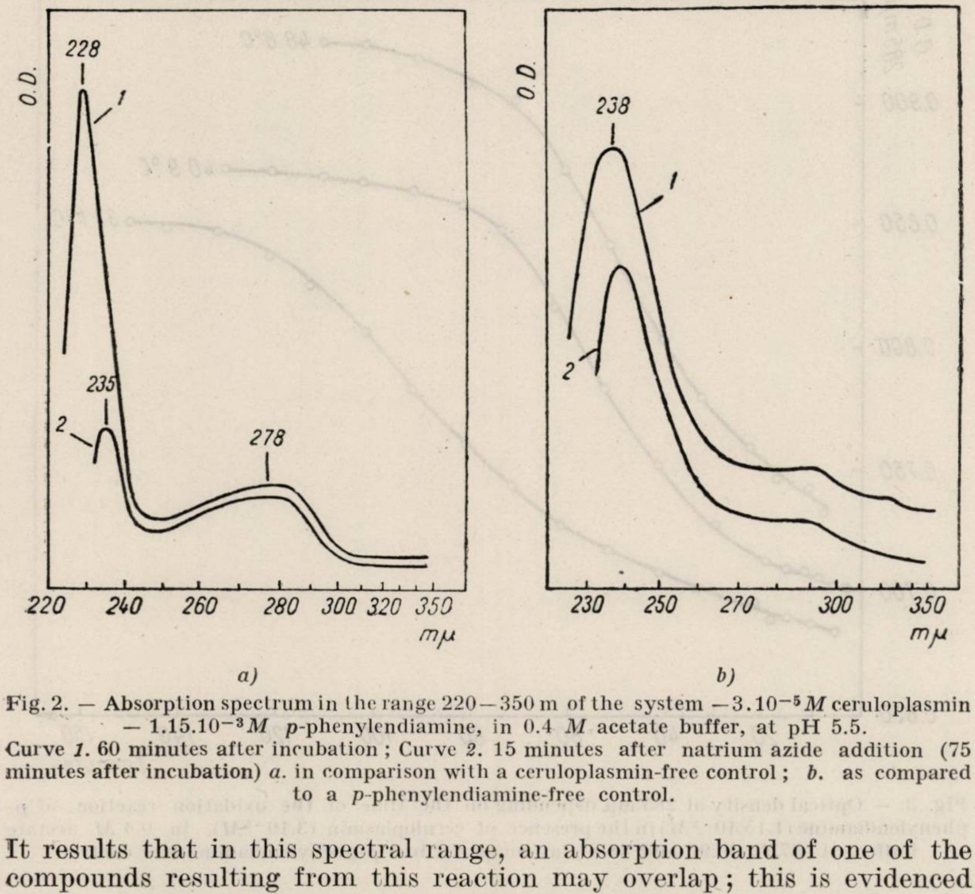


Fig. 1. — Optical density at 240 mμ depending on the time of the oxidation reaction of *p*-phenylendiamine ($1.15.10^{-3}M$) in the presence of ceruloplasmin ($3.10^{-5}M$), in acetate buffer ($0.4M$), at 37.1°, 40.9°, and 48.8°, as compared to the *p*-phenylendiamine-free control.

For a long time, it was considered that the main product of non-enzymic, and enzymic oxidations of *p*-phenylendiamine exhibited an absorption band at 535 mμ, in the visible range. This band, as well as the corresponding violet colour are rather intense at the beginning, reaching afterwards a plateau. After some time, usually more than a day, the solutions lose their colour and a precipitate practically insoluble in water deposits after decoloration.

We give below the experimental results obtained by us in the study of the kinetics of *p*-phenylendiamine oxidation in the presence of ceruloplasmin.

As may be seen in figure 1, the optical density of the system varies versus the time of the reaction studied by us, in a quite unusual way. Instead of a monotonous decrease, determined by the decrease of *p*-phenylendiamine concentration, rather complex curves are obtained at different temperatures, with a very marked increase found in the last portion.



*a)* *b)*

Fig. 2. — Absorption spectrum in the range 220—350 m of the system —$3.10^{-5}M$ ceruloplasmin — $1.15.10^{-3}M$ *p*-phenylendiamine, in 0.4 *M* acetate buffer, at pH 5.5.
Curve *1*. 60 minutes after incubation ; Curve *2*. 15 minutes after natrium azide addition (75 minutes after incubation) *a*. in comparison with a ceruloplasmin-free control ; *b*. as compared to a *p*-phenylendiamine-free control.

It results that in this spectral range, an absorption band of one of the compounds resulting from this reaction may overlap; this is evidenced by the spectra obtained, by recording the optical density (fig. 2) at 60 minutes from the beginning of the reaction (curves *1*), sodium azide was added, after 75 minutes (curves *2*); for control, a ceruloplasmin — free solution (fig. 2 *a*), or a *p*-phenylendiamine — free solution (fig 2*b*) was used.

The suppression of the band at 228 mμ, corresponding to ceruloplasmin (fig. 2*a*), and the appearance of a band at 236 mμ, where the spectrum should exhibit negative optical density owing to *p*-phenylendiamine in excess in the control sample, as well as the relative decrease of the optical density at 238 mμ, with 16 % less than that at 280 mμ, within 15 minutes, the time elapsing between the two determinations (fig. 2*b*, curves *1* and *2*) indicate the existence of an absorption band at 236 mμ, characteristic to an oxidation product. The curves in figure 3 show that the optical density at 285 mμ is steadily increasing during the reaction, exhibiting an inflexion point at a certain moment. Therefore, the band of a product of the reaction occurring in this spectral range likewise overlaps, and obscures the *p*-phenylendiamine band.

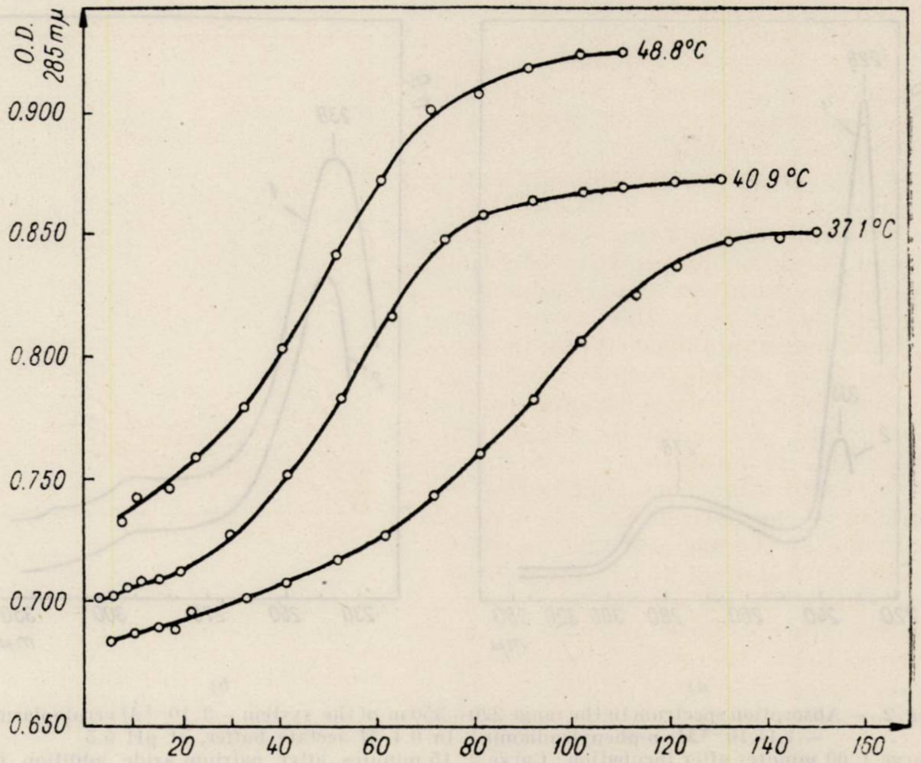


Fig. 3. — Optical density at 285 mμ depending on the time of the oxidation reaction of *p*-phenylendiamine ($1.15.10^{-3}M$) in the presence of ceruloplasmin ($3.10^{-5}M$), in 0.4 $M$ acetate buffer, at 37.1°, 40.9°, and 48.8°, as compared to a *p*-phenylendiamine-free control.

The control was divided into two parts, each being contained in a cuve, so that the reagents were separated from one another; in the identical cuves containing the sample they were mixed up with one another; consequently, the absorption spectrum in the range 250—350 mμ could be measured. Two clear bands were evidenced in this way (fig. 4). By using this method, besides the band with the main maximum at 320 mμ described also by us [2] upon *p*-phenylendiamine oxidation by both $Br_2$, and ceruloplasmin, the band at 260 mμ could be observed. Since rather diffuse, these bands positively overlap the whole spectral range from 250 mμ to 350 mμ; and increase for at least 60 minutes, accounting thus for the absorption at 285 mμ shown in figure 3.

The data presented above indicate that a spectrophotometric study of the decrease of *p*-phenylendiamine concentration is extremely difficult and doubtful.

Upon analysis of the patterns of the optical density at 320 mμ versus the time of the reaction of enzymic oxidation of *p*-phenylendiamine (fig. 5) at different temperatures, a surprising agreement of the half-time $t_{1/2}$ with the abscissa corresponding to the point of inflexion may be noticed. The agreement is not so good with the curves in figure 3.

Nevertheless, in order to undertake the kinetic study of this reaction, a selection of the absorption bands found should be done, considering the respective Electron Spin Resonance signal; in our case, this latter exhibited maximum intensity at 10 minutes after adding ceruloplasmin in the buffered *p*-phenylendiamine solution, and disappeared completely after 30—40 minutes. [1]

From the very beginning it should be emphasized that the bands at 236 mμ, 260 mμ and 320 mμ that could be followed by us for a long time after the disappearance of the signal, are not to be ascribed to the free radical. Therefore, they should have been attributed either to the second stage of the enzymic reaction, or to another possible reaction taking place in the system.

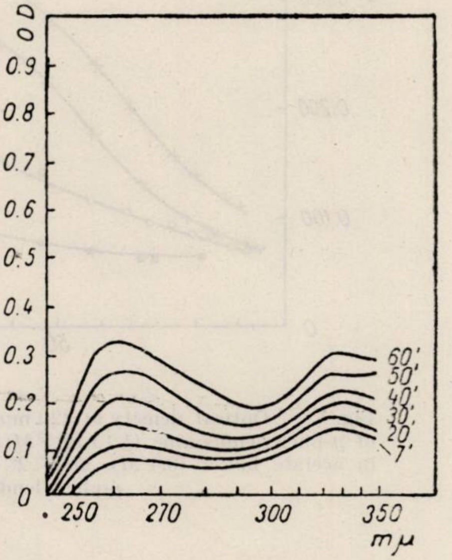


Fig. 4. — Absorption spectrum in the range 250 — 350 mμ recorded at 7, 20, 30, 40, 50, and 60 minutes from the beginning of *p*-phenylendiamine incubation by ceruloplasmin (previous concentrations). The control and the sample were contained in two cuves, so that in the control the enzyme was separated from the substrate.

Figure 6 shows the increased relative extinction at 480 mμ against that at 535 mμ (curve *1*), the extinctions at 535 mμ (curve *2*), and at 320 mμ (curve *3*) versus the time of the reaction investigated.

The good agreement between the kinetic characteristics of the ESR signal, [1] and those of curve *1* may be obviously noted; it supports the hypothesis suggested by us, according to which that band at 479 mμ should be attributed to the free radical of enzyme-substrate complex-type.

On the other hand, it was found that the maximum rate and the increase constant of the extinction at 535 mμ agrees with the range of the maximum concentration of the free radical (10—30 minutes), while the maximum slope of curve *3* is placed at 70 minutes from the beginning of the reaction. Therefore, the product corresponding to the band at 535 mμ may be considered as the immediate product of the decomposition of the enzyme-substrate complex, that is of the free radical.

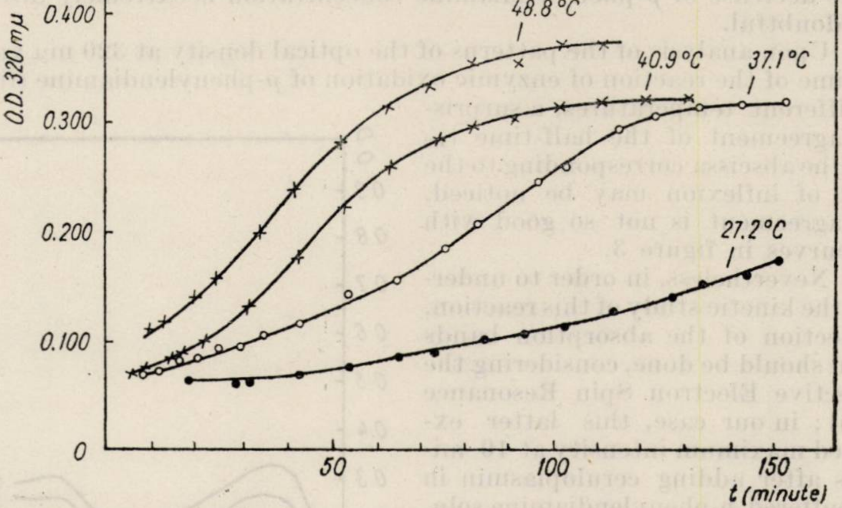


Fig. 5. — Optical density at 320 mμ against the time of the oxidation reaction of *p*-phenylendiamine ($1.15.10^{-3}\,M$) in the presence of ceruloplasmin ($3.10^{-5}\,M$), in acetate buffer (0.4 *M*), at 27.2°, 37.1°, 40.9° and 48.8°, as compared to a *p*-phenylendiamine-free control.

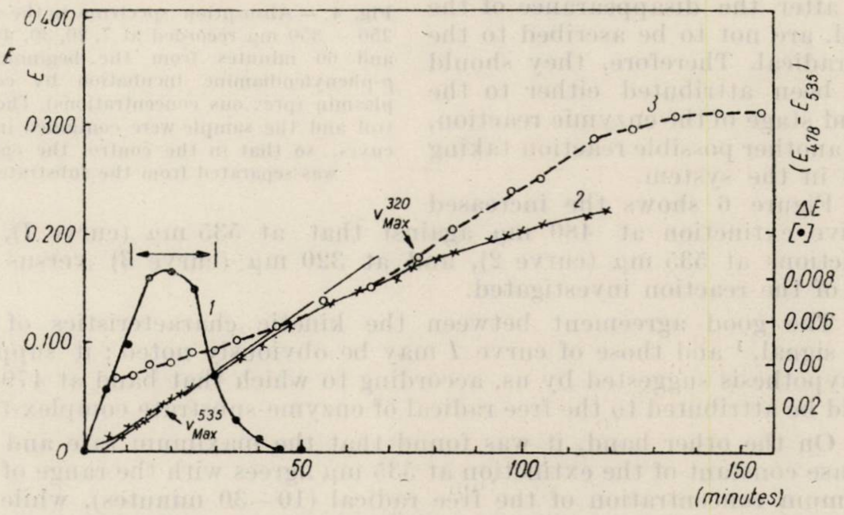


Fig. 6. — Relative difference of the extinctions at 478 and 535 mμ (curve *1* —•—), extinction at 535 mμ (curve *2* —×—), and at 320 mμ (curve *3* —○—), depending on the incubation time of *p*-phenylendiamine by ceruloplasmin at 37.1°, and at the concentrations mentioned before.

The simplest reactions that may occur are :

I. The reaction of formation of the enzyme-substrate complex ($C_6H_8N_2^+ . Cer^+$) through the transfer

$$C_6H_8N_2 + Cer^{++} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} (C_6H_8N_2^+ \cdot Cer^+) \qquad (I)$$

of one electron from *p*-phenylendiamine to one of the $Cu^{2+}$ ions of ceruloplasmin.

II. The decomposition of this complex ; in that case there are two possibilities, one aerobe :

$$(C_6H_8N_2{}^+ \cdot Cer^+) + 1/2\ O_2 \xrightarrow{k_2} C_6H_6N_2 + Cer^{2+} + H_2O \qquad (II)$$

and another anaerobe, through the transfer of one more electron from another $Cu^{2+}$ ion in the ceruloplasmin molecule ;

$$(C_6H_8N_2{}^+ \cdot Cer^+) \xrightarrow{k_2'} C_6H_6N_2 + (H_2 \cdot Cer) \qquad (II')$$

followed by the aerobe regeneration of the enzyme which takes place rather instantaneously :

$$(H_2 \cdot Cer) + 1/2\ O_2 \xrightarrow{k_3} H_2O + Cer^{++} \qquad (III)$$

By following the variation of the extinction incubation time at 535 mμ (attributed to the compound having the formula $C_6H_6N_2$ — and formally to a diimine) in the system containing $3 \cdot 10^{-4}$ M ceruloplasmin *) determined according to Ravin's method,[4] and *p*-phenylendiamine at different concentrations ($7.8 \cdot 10^{-5}$ M; $2.42 \cdot 10^{-4}$ M; $7.33 \cdot 10^{-4}$ M; $2.22 \cdot 10^{-3}$ M; $6.73 \cdot 10^{-3}$ M, and $6.75 \cdot 10^{-2}$ M) at different temperatures of 25.5°, 34°, 38°, 40°, and 48°, for 30 minutes, the kinetic and thermodynamic magnitudes were calculated from Table 1.

*Table 1*

**Thermodynamic data, activation energy and $K_M$ for the reaction ceruloplasmin-*p*-phenylendiamine**

| T°K | $R_{535}^{max}$ | $K_M$ m mol/l | $\Delta G$ cal/mol | $\Delta H$ cal/mol | $\Delta S$ cal/mol/degree | $E_{535}^{act}$ cal/mol |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 298.5 | 0.0048 | 0.37 | 4 660 | | | |
| 307 | 0.0128 | 0.50 | 4 610 | | | 21.600 |
| 311 | 0.0217 | 0.80 | 4 380 | −27.000 | −73 | |
| 313 | 0.0266 | 1.12 | 4 210 | | | |
| 321 | 0.047 | 0.92 | 4 430 | | | |

These results should be considered only as indications although the Michaelis constant found by E. Geller and co-workers[5] agrees well enough with the value found by us. In the first place, the $K_M$ constant derived by us may be considerably greater than $K_S = \frac{k_{-1}}{k_1}$, that is the dissociation constant of the enzyme-substrate complex, and therefore our approximation $K_M \approx K_S$ may be not rigorous, to a certain extent.

---

* From the ESR signal [an enzyme concentration corresponding to the maximum rate $R_{535}^{max}$ of $2-3.10^{-8}$ M, which meets the kinetic requirements too, — the substrate is actually always in excess, as compared with the enzyme.

[4] N. Ravin, *J. Lab. Clin. Med.*, **58**, 1, 161 (1962).

[5] E. Geller, S. Eidnson and A. Juwiler, *J. Neurochem.*, **5**, 73 (1959).

In the second place, the influence of the compound corresponding, for instance, to the band at 320 mμ on the equilibrium, and on the chemical kinetics of the enzymic reactions, is not yet well defined.

Finally, the modification of the product corresponding to the band at 535 mμ after a rather long time shows that this system may be considered closed from the thermodynamic point of view, only in the first approximation.

But if we do not take into account these justified considerations, the decrease of the activation energy $E_{535}^{act}$ and the increase of the free energy $\Delta G$, up to the highest temperature, might be regarded as arguments in favour of the anaerobe reaction (II′) of decomposition of the enzyme-substrate complex.

On the other hand, the apparent autocatalytic character of the formation kinetics of the product corresponding to the band at 320 mμ, in the first stage of the reactions observed, could be due either to an artifact, through superposition of two spectrophotometric effects, or to a component, whose formation rate is proportional to both the concentration of the original and of the final product.

If we admit that the association — *p*-phenylendiamine — *p*-phenylendiimine of meriquinoinic type is possible, its equilibrium constant being very reduced, while its rate constants are greater than those of the main reaction, the sigmoid shape of the curves, and the disappearance of *p*-phenylendiamine before its complete oxidation [2] might be accounted for. In that case, the activation energy derived from the curves in figures 5 and 3 might be an expression of the kinetics of the enzymic reaction, as far as the respective bands could be ascribed to a compound of redox type.

Thus the activation energies calculated from the half-time at different temperatures are $10.7 \cdot 10^3$ cal/mol for the kinetics of the absorption at 320 mμ, and $9.4 \cdot 10^3$ cal/mol for the kinetics of the absorption at 285 mμ.

These values are enclosed in the typical range of the enzymic reactions, and probably correspond also to the value which could have been obtained if the $K_3$ constant could have been calculated; consequently, the aerobe, and anaerobe character of the reaction of decomposition of the enzyme-substrate complex should be defined.

This problem is being presently investigated, and will be studied in another note.

## CONCLUSIONS

The kinetic study of the enzymic reaction of *p*-phenylendiamine oxidation in the presence of ceruloplasmin supports the suggestion that the free radical of enzyme-substrate complex-type exhibits the absorption band at 479 mμ.

The spectrophotometric results, as well as the kinetic and thermodynamic values calculated, point to the probable existence of at least one additional parallel reaction.

Revue Roumaine de Chimie, **9**, 879–886 (1964)

# COMBINAISONS COMPLEXES DE L'HYDRAZIDE DE L'ACIDE ISONICOTINIQUE. XII

## LES FUMARATES ISONICOTINHYDRAZIDO-MÉTALLIQUES

IOAN GRECU et MARIA NEAMŢU

Faculté de Pharmacie, Laboratoire de Chimie minérale
Str. Pasteur 4–6, Cluj

*Reçu le 10 juillet 1964*

On expose les méthodes de préparation, les résultats analytiques et quelques propriétés physico-chimiques des combinaisons complexes que l'hydrazide de l'acide isonicotinique forme avec certains ions des métaux de transition, en présence de l'acide fumarique, sous la forme des fumarates isonicotinhydrazido-métalliques respectifs, de type : $[Me(INH)_n](C_4H_2O_4)$ où $Me = Cu^{2+}$, $Cd^{2+}$, $Zn^{2+}$, $Fe^{2+}$, $Co^{2+}$ et $Ni^{2+}$ ($n = 1$ aux trois premiers ions et $n = 2$ aux trois derniers). L'isonicotinhydrazido-fumarate de cuivre et de cadmium ont été employés pour le dosage gravimétrique du cuivre et du cadmium.

Dans la littérature de spécialité, on a publié les dernières années plusieurs travaux concernant les chélates de certains métaux transitionnels avec l'hydrazide de l'acide isonicotinique (INH), et aussi des complexes mixtes de l'INH et de chloro-tétracycline (CT) avec les ions de $Cu^{2+}$, $Co^{2+}$ et $Fe^{3+}$.

Dans ces combinaisons le rapport entre IHN : $Me^{2+}$ est 1 : 1 ou 2 : 1, et entre INH-Me-CT 1 : 1 : 1 ou même 2 : 1 : 1 dans le cas du $Cu^{2+}$.

Puisque l'action pharmacodynamique de l'INH augmente ou ne change pas dans les combinaisons respectives, plusieurs auteurs supposent que, *in vivo*, l'hydrazide de l'acide isonicotinique agirait sous la forme chélatisée.[1, 2, 3, 4, 5, 6]

Le mécanisme biochimique d'action de l'INH sous la forme chélatisée n'est pas encore complètement élucidé. Il a été étudié par plusieurs chercheurs.[7, 8, 9, 10, 11, 12, 13]

---

[1] T. Akiyama, M. Fujita, M. Fujiwara et K. Kawashima, *Bull. Signalétique*, **18**, 4209 (1957).

[2] A. Albert, *Experientia*, **9**, 370 (1953).

[3] G. Deysson et A. Rollen, *Ann. pharm. franc.*, **19**, 317 (1961).

[4] W. Foye et R. Duval, *Amer. J. Pharm.*, **47**, 285 (1958).

[5] M. Ishidate, T. Sakaguchi, K. Taguchi et S. Kanao, *Analyt. Chim. Acta*, **22**, 452 (1960).

[6] E. Neuzil et J. Segonne, *Chem. Abstr.*, **50**, 9200 f (1956).

[7] E. Sorkin, W. Roth et H. Erlenmeyer, *Helv. Chim. Acta*, **35**, 1736 (1952).

[8] J. Maher, J. Speyer et M. Levin, *Amer. Rev. of Tuberc.*, **75**, 517 (1957).

[9] J. Mauron et E. Bujard, *Bull. Soc. chim. belge*, **65**, 140 (1956).

Puisque l'addition des ammines envers le même ion métallique dépend aussi de la nature de l'anion qui peut favoriser ou défavoriser l'addition, nous avons commencé dans nos dernières recherches une étude des combinaisons complexes de l'hydrazide de l'acide isonicotinique.

Les combinaisons complexes de l'hydrazide de l'acide isonicotinique synthétisées et décrites par nous jusqu'à présent[14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21] peuvent être classifiées en :

*a*) complexes avec cation complexe et anion incomplexe,

*b*) complexes avec cation complexe et anion complexe.

Les complexes de la première catégorie ont la formule générale : $[\mathrm{Me\,(INH)}_n]\,\mathrm{A}_m$ ou $[\mathrm{Me\,(INH)}_n\,\mathrm{A}_m]$ où $\mathrm{Me} = \mathrm{Cu}^{2+}$, $\mathrm{Zn}^{2+}$, $\mathrm{Cd}^{2+}$, $\mathrm{Hg}^{2+}$, $\mathrm{Mn}^{2+}$, $\mathrm{Fe}^{2+}$, $\mathrm{Co}^{2+}$, $\mathrm{Ni}^{2+}$ et $\mathrm{A} = \mathrm{SCN}^-$, $\mathrm{SeCN}^-$, $\mathrm{C_6H_5COO}^-$ ; $n$ et $m = 1-2$.

Les complexes de la deuxième catégorie contiennent le même cation complexe et comme anion — l'anion complexe : $[\mathrm{HgJ_4}]^{2-}$ et $[\mathrm{Hg\,(SCN)_4}]^{2-}$.

Dans ce travail nous faisons connaître nos résultats concernant les fumarates métalliques de l'hydrazide de l'acide isonicotinique, inconnus jusqu'à présent dans la littérature de spécialité. Ils ont la formule générale :

$$[\mathrm{Me\,(INH)}_n]\,(\mathrm{C_4H_2O_4})$$

où $\mathrm{Me} = \mathrm{Cu}^{2+}$, $\mathrm{Cd}^{2+}$, $\mathrm{Zn}^{2+}$, $\mathrm{Fe}^{2+}$, $\mathrm{Co}^{2+}$ et $\mathrm{Ni}^{2+}$ et $n = 1$ pour les trois premiers ions et $n = 2$ pour les trois derniers.

Les fumarates isonicotinhydrazido-métalliques sont des substances microcristallines incolores, pour ceux de zinc et de cadmium, et colorés pour ceux de fer, cobalt, nickel et cuivre.

Ils sont difficilement solubles dans l'eau froide, plus solubles dans l'eau chaude ; leur solubilité augmente en série : Cu, Co, Fe, Ni, Cd, Zn du Cu vers le Zn.

Ils sont aussi difficilement solubles en alcool, éther, chloroforme, un peu plus solubles dans l'acétone et pyridine, totalement solubles dans l'ammoniac et les acides minéraux.

Au milieu de formation et à l'air ils sont stables. Au chauffage ils se décomposent à des températures variables, comme on peut l'observer dans les thermogrammes respectifs (fig. 1—5). Dans l'intervalle de tem-

---

[10] S. Rubbo, J. Edgar, J. Cymerman-Craig, G. Vanghan et D. Willis, *Nature*, 177, 148 (1956).

[11] J. Segonne, *Chem. Abstr.*, **51**, 13863f (1957).

[12] J. Tran Ba Loc, *Ann. pharm. franc.*, **19**, 317 (1961).

[13] T. Sauragi et F. Kummerow, *Arch. Biochem. Biophys.*, **82**, 89 (1959).

[14] I. Grecu et E. Curea, *Farmacia*, **8**, 503 (1960).

[15] I. Grecu et E. Curea, *Studii și Cercetări Chim. Fil. Cluj*, **11**, 267 (1960).

[16] I. Grecu et E. Curea, *Rev. Chim. (București)*, **13**, 162 (1962).

[17] I. Grecu et E. Curea, *Studii și Cercetări Chim. Fil. Cluj*, **11**, 273 (1960).

[18] I. Grecu et E. Curea, *Studii și Cercetări Chim. Fil. Cluj*, **13**, 225 (1962).

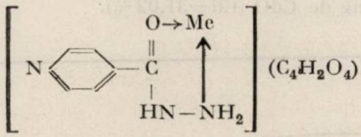
[19] I. Grecu, E. Curea et M. Pitiș, *Studii și Cercetări Chim. Fil. Cluj*, **13**, 213 (1962).

[20] I. Grecu et M. Neamțu, *Farmacia*, **11**, 655 (1963).

[21] I. Grecu et E. Curea, *Farmacia*, **12**, 7 (1964).

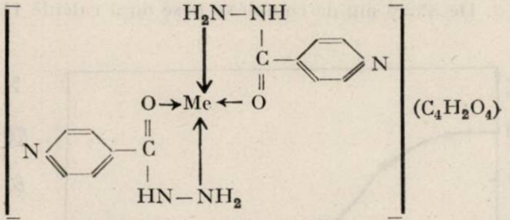
pérature compris entre 390° pour le complexe de cuivre et de 590° pour le complexe de fer, ils se transforment dans les oxydes respectifs.

Par analogie avec les thiocyanates, sélénocyanates et les benzoates isonicotinhydrazido-métalliques synthétisés et décrits par nous [14–21] jusqu'à présent, nous supposons que les fumarates métalliques de l'hydrazide de l'acide isonicotinique, décrits dans ce travail, pourraient être formulés ainsi :



ou

Me=Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺



Me = Fe²⁺, Co²⁺ et Ni²⁺.

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

1. [Cu (INH)] $(C_4H_2O_4).2H_2O$ (M=350,75)

*Préparation.* On dissout 1,0 g Cu $(CH_3COO)_2.H_2O$ (0,005 mol) dans 30 ml d'eau distillée et on le traite en agitant avec 30 ml de solution dans laquelle on a dissous 1,0 g d'acide fumarique, en présence d'une solution d'hydroxyde de sodium 15 %, doucement chauffée, et 1, 4 g d'INH.

On obtient ainsi un précipité cristallin facilement sédimentable. On le filtre par un entonnoir de Büchner, on le lave à plusieurs reprises avec de l'eau distillée et un peu d'alcool et d'éther. On le sèche à l'air sur une plaque poreuse ou en vide.

*Analyse* [Cu (INH)]$(C_4H_2O_4).2H_2O$ (350,75)

*Calculé* : Cu = 18,12 ; N = 11,98

*Trouvé* : Cu = 18,27 ; N = 12,45

*Propriétés.* C'est une poudre bleue, cristalline, stable à l'air. Il est très difficilement soluble dans l'eau à froid, peu soluble dans l'alcool, éther, chloroforme, plus soluble dans pyridine et acétone et facilement soluble en ammoniac.

La solubilité dans l'eau est de $2,8.10^{-5}$ mol/l à 22°, et le produit de solubilité est de $8,17.10^{-10}$ mol/l.

Le complexe est stable au chauffage, mais à partir de 70° il commence à se décompose d'abord lentement, ensuite d'une manière plus prononcée jusqu'à 150°, quand il devient anhydre. Entre 150–390° suit une zone de décomposition accentuée du complexe et se transforme par combustion en oxyde de cuivre (II) ; au-dessus de 390° son poids reste constant (fig.1).

2. [Cd (INH)] $(C_4H_2O_4)$ (M=363,62)

*Préparation.* On dissout 1,33 g Cd $(CH_3COO)_2.2H_2O$ (0,005 mol) dans 30 ml d'eau distillée et on le traite de la même façon que pour le premier complexe.

Le précipité obtenu est traité selon les mêmes procédés qu'au point N° 1.

*Analyse* [Cd (INH)] $(C_4H_2O_4)$ (M = 363,62)

*Calculé* : Cd = 30,21 ; N = 10,56

*Trouvé* : Cd = 30,42 ; N = 11,04

*Propriétés.* C'est une poudre incolore cristalline, stable à l'air. Il est très difficilement soluble dans l'eau à froid, peu soluble dans l'alcool, éther, chloroforme, plus soluble dans pyridine et acétone et facilement soluble en ammoniac.

La solubilité dans l'eau est de 7,6.$10^{-4}$ mol/l à 22°, et le produit de solubilité est de 5,7.$10^{-7}$ mol/l.

Le complexe est assez stable au chauffage jusqu'à 200° (il perd moins de 1,3% de son poids) ; entre 200–280° suit une décomposition lente, tandis qu'entre 280–560° a lieu une décomposition brusque du complexe avec la participation des composants organiques, mais le thermogramme n'indique aucune combinaison intermédiaire bien définie. Au-dessus de 560° son poids se maintient constant (fig. 2). Le résidu pèse 118,8 mg et il est formé de CdO=31,27% Cd. De 332,6 mg de complexe pesé on a calculé 118,5 mg de CdO (Cd=31,02%).

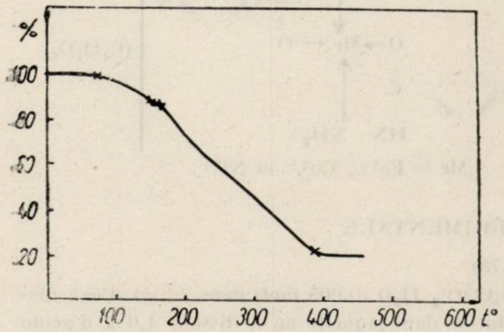


Fig. 1. — Thermogramme du [Cu(INH)] ($C_4H_2O_4$). $2H_2O$.

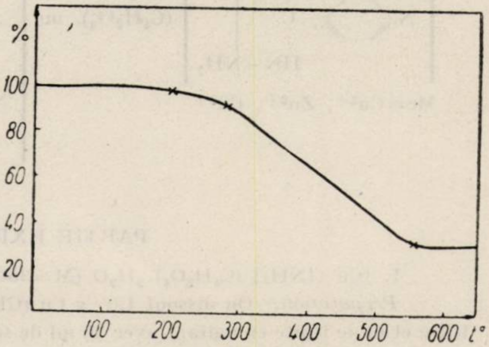


Fig. 2. — Thermogramme du [Cd(INH)] ($C_4H_2O_4$).

L'erreur de la détermination thermogravimétrique est de ±0,30 %.

3. [Zn (INH)] ($C_4H_2O_4$) (M = 316,59)

*Préparation.* On dissout 1,83 g $Zn(CH_3COO)_2$ (0,01 mol) dans 20 ml d'eau distillée. La solution obtenue est traitée avec 3,0 g d'INH dissous dans 20 ml d'eau distillée et puis avec 20 ml d'une solution dans laquelle on a dissous 2,0g d'acide fumarique en présence d'hydroxyde de sodium 15% ; on la concentre sur le bain-marie et on la laisse se refroidir. Après la séparation des cristaux formés par filtration, on les lave et on les sèche comme au point N° 1.

*Analyse* [Zn (INH)] ($C_4H_2O_4$) (M = 316,59)

*Calculé* : Zn = 20,65 ; N = 13,27

*Trouvé* : Zn = 20,05 ; N = 12,80

*Propriétés.* C'est un produit blanc, microcristallin, peu soluble dans l'eau à froid, dans l'alcool, éther, chloroforme et acétone, mais soluble dans l'eau à chaud et dans ammoniac et moins soluble en pyridine.

Au chauffage, le complexe est stable jusqu'à 150° (il perd 0,78% de son poids), entre 150–250° commence une décomposition lente. Au-dessus de 250° commence une décomposition accentuée avec la participation des composants organiques qui finit à 480° (fig. 3).

Le résidu pèse 68,0 mg et il est formé de ZnO (Zn = 20,65%).

De 266,0 mg de complexe pesé on a calculé 68,4 mg de ZnO (Zn = 20,54%). L'erreur de la détermination thermogravimétrique est de −0,58%.

4. [Fe $(INH)_2$] ($C_4H_2O_4$) (M = 444,20)

*Préparation.* On dissout 2,88 g Fe $(NO_3)_2 . 6H_2O$ (0,01 mol) dans 20 ml d'eau distillée, puis la solution obtenue est traitée de la même façon que le complexe de zinc.

Les cristaux formés sont lavés et séchés tels que ceux de zinc.

*Analyse* [Fe $(INH)_2$] $(C_4H_2O_4)$ (M = 444,20)

*Calculé* : Fe = 12,57 ; N = 18,92

*Trouvé* : Fe = 12,17 ; N = 18,24

*Propriétés.* C'est une poudre microcristalline, rouge-orange, difficilement soluble dans l'eau à froid, dans l'alcool, éther, chloroforme. Il est plus soluble dans l'eau à chaud, dans la pyridine et l'acétone, et très soluble dans l'ammoniac.

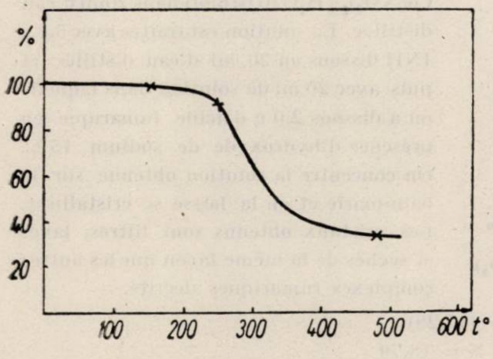


Fig. 3. — Thermogramme du [Zn (INH)] $(C_4H_2O_4)$.

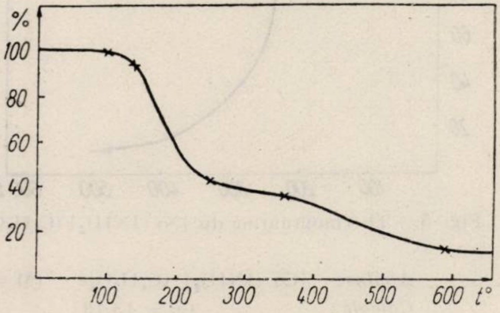


Fig. 4. — Thermogramme du [Fe $(INH)_2$] $(C_4H_2O_4)$.

La solubilité dans l'eau à 21° est de $3,0.10^{-4}$ mol/l, et le produit de solubilité est de $9,0.10^{-8}$ mol/l.

Le complexe est stable jusqu'à 100° (il perd 1,06 % de son poids). Entre 100—140° et 250—590° la décomposition est lente, mais entre 140—250° elle est rapide. Entre 250—360° il présent une zone plus horizontale. Au-dessus de 590° son poids se maintient constant (fig. 4) ; le résidu pèse 25,50 mg et il est formé de $Fe_2O_3$ (Fe = 11, 88 %).

De 150,1 mg de complexe pesé on a calculé 25,93 mg de $Fe_2O_3$ (Fe = 12,08 %).

L'erreur de la détermination thermogravimétrique est de —1,66 %.

5. [Ni $(INH)_2$] $(C_4H_2O_4)$ (M = 447,04)

On dissout 2,0 g d'acide fumarique dans 20 ml d'eau distillée, en chauffant légèrement en présence d'une petite quantité d'hydroxyde de sodium 15 %. La solution obtenue est traitée avec 30 ml de solution dans laquelle on a dissous 3,0 g d'INH. Avec la solution obtenue se traite, en agitant, une solution (30 ml) qui contient 2,90 g de Ni $(NO_3)_2$. $6H_2O$.

On obtient d'abord un produit collant que l'on chauffe sur le bain-marie en l'agitant continuellement jusqu'à la dissolution. Après le refroidissement de la solution obtenue on filtre le précipité et on le lave comme les autres complexes.

*Analyse* [Ni $(INH)_2$] $(C_4H_2O_4)$ (M = 447,04)

*Calculé* : Ni = 13,13 ; N = 18,80

*Trouvé* : Ni = 13,24 ; N = 18,12

*Propriétés.* C'est une poudre bleue-verte, difficilement soluble dans l'eau à froid, dans l'alcool, éther, chloroforme et acétone. Dans l'eau à chaud et dans la pyridine il est un peu plus soluble. En ammoniac et acides minéraux il est soluble.

La solubilité dans l'eau à 21° est de $3,7.10^{-4}$ mol/l, et le produit de solubilité est de $1,38.10^{-7}$ mol/l.

Au chauffage le complexe se décompose assez lentement entre 50—230°, quand la décomposition devient brusque et se termine à 480° (fig. 5). Le résidu pèse 25,4 mg et il est formé de NiO (Ni = 13,33 %).

De 149,7 mg de complexe pesé on a calculé 25,8 mg de NiO (Ni = 13,14 %).

L'erreur de la détermination thermogravimétrique est de + 1,30 %.

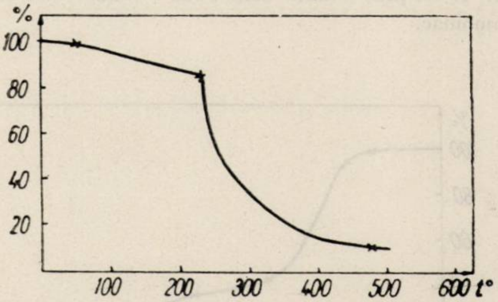


Fig. 5. — Thermogramme du [Ni $(INH)_2$] $(C_4H_2O_4)$.

### 6. [Co $(INH)_2$] $(C_4H_2O_4)$ (M = 447,29)

*Préparation*. On dissout 2,91 g $Co(NO_3)_{2\cdot 6}H_2O$ (0,01mol) dans 20ml d'eau distillée. La solution est traitée avec 3,0 g INH dissous en 20 ml d'eau distillée et puis avec 20 ml de solution dans laquelle on a dissous 2,0 g d'acide fumarique en présence d'hydroxyde de sodium 15 %. On concentre la solution obtenue sur le bain-marie et on la laisse se cristalliser. Les cristaux obtenus sont filtrés, lavés et séchés de la même façon que les autres complexes fumariques décrits.

*Analyse* [Co $(INH)_2$] $(C_4H_2O_4)$ (M = 447,29)
*Calculé* : Co = 13,18 ; N = 18,79
*Trouvé* : Co = 12,81 ; N = 19,20

*Propriétés.* C'est une poudre rose-orange, difficilement soluble dans l'eau à froid, dans l'alcool, éther, chloroforme et acétone. Il est un peu plus soluble dans l'eau bouillante et en pyridine, mais facilement soluble dans l'ammoniac.

La solubilité dans l'eau à 21° est de $8,0 . 10^{-5}$ mol/l, et le produit de solubilité est de $6,35 . 10^{-9}$ mol/l.

Quant à l'analyse des fumarates isonicotinhydrazido-métalliques, $Cd^{2+}$, $Co^{2+}$ ont été dosés sous la forme des phosphates ; $Ni^{2+}$ par précipitation avec diméthylglyoxime et sous la forme d'oxyde ; $Cu^{2+}$, $Fe^{2+}$, $Zn^{2+}$ sous la forme d'oxydes et l'azote par microcombustion d'après Pregl.

Les propriétés des nouvelles combinaisons complexes préparées et décrites par nous, surtout la solubilité et la stabilité thermique de certaines d'entre elles, nous ont donné la possibilité d'utiliser l'isonicotinhydrazido-fumarate de cuivre (II) et de cadmium (II) au dosage gravimétrique rapide de cuivre et de cadmium.

### *Détermination gravimétrique du cuivre sous la forme de* [Cu(INH)]$(C_4H_2O_4)$ . $_2H_2O$

*Mode opératoire et résultats*

L'échantillon des sels de cuivre, exactement pesé, est dissous dans 25 ml d'eau distillée et traité sous agitation avec environ 20—25 ml réactif précipitant, qui contient pour 100 ml, 2,5 g d'INH et 2,5 g d'acide fumarique dissous en présence d'une quantité minimum d'hydroxyde de sodium 15 %. Le réactif se prépare de façon extemporanée.

On obtient un précipité bleu, sédimentable après quelques minutes. Le précipité se filtre par décantation par un entonnoir de verre $G_4$ ; on le lave plusieurs fois avec de l'eau qui contient 0,10 % d'acide fumarique et 0,10% INH ; on le lave encore 4—5 fois avec 1 ml d'alcool 96° qui contient 0,10 g d'acide fumarique et 0,10 g d'INH, puis 5 à 6 fois avec 1 ml d'éther, en laissant l'alcool et l'éther couler le long des parois du creuset.

On sèche à vide jusqu'au poids constant. Le facteur de transformation est $f = 0,18115$, $\log f = \overline{1}, 25805$.

Quelques-uns des résultats obtenus sont mentionnés dans le tableau 1.

*Tableau 1*

| Nº de la déterm. | Cu pesé g | Complexe pesé g | Cu trouvé | | Erreur par rapport à $\overline{X}$ | Le résultat du calcul statistique mathématique |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | g | % | | |
| 1 | 0,026340 | 0,14469 | 0,026210 | 99,50 | −0,08 | |
| 2 | 0,029561 | 0,16245 | 0,029429 | 99,56 | −0,02 | $\overline{X} = 99{,}58\ \%$ |
| 3 | 0,032781 | 0,18106 | 0,032800 | 100,05 | +0,47 | $S_{\overline{X}} = \pm\ 0{,}07$ |
| 4 | 0,047865 | 0,26337 | 0,047710 | 99,68 | +0,10 | |
| 5 | 0,048322 | 0,26678 | 0,048330 | 100,01 | +0,43 | $s = \pm\ 0{,}26$ |
| 6 | 0,050720 | 0,27861 | 0,050472 | 99,53 | −0,05 | $\alpha = 0{,}95\ ;\ t\alpha = 2{,}20$ |
| 7 | 0,053810 | 0,29603 | 0,053505 | 99,66 | +0,08 | |
| 8 | 0,059210 | 0,32469 | 0,058820 | 99,34 | −0,24 | $A = 99{,}58 \pm 0{,}15\ \%$ |
| 9 | 0,061438 | 0,33731 | 0,061073 | 99,41 | −0,17 | |
| 10 | 0,072482 | 0,43823 | 0,072520 | 100,04 | +0,46 | |
| 11 | 0,076030 | 0,41750 | 0,075633 | 99,48 | −0,10 | |
| 12 | 0,076450 | 0,42080 | 0,076230 | 99,60 | +0,02 | |

*Dosage gravimétrique du cadmium sous la forme de* [Cd (INH)] ($C_4H_2O_4$)

*Mode opératoire et résultats*

On dissout les sels de cadmium exactement pesés dans 10−15 ml d'eau distillée et on les traite avec 20−25 ml de solution réactif précipitant, préparée de façon extemporanée comme nous l'avons montré pour le cuivre.

Le précipité formé se filtre d'abord par un entonnoir $G_4$. Le précipité est amené sur l'entonnoir grâce à des quantités minimes d'eau qui contient 0,15 % d'acide fumarique et 0,15 % INH. On le lave ensuite plusieurs fois avec 1 ml d'alcool 96° qui contient 0,15 % d'acide fumarique et 0,15 % d'INH, puis de 5 à 6 fois avec 1 ml d'éther en laissant l'alcool et l'éther couler le long des parois du creuset.

On sèche à vide jusqu'au poids constant ou dans l'étuve à 105° ; dans ce dernier cas on ne le lave plus avec de l'alcool et éther.

Le facteur de transformation est $f = 0{,}31638$ ou $\log f = \overline{1}{,}50021$.

Quelques-uns des résultats obtenus au dosage de cadmium sous la forme de [Cd (INH)] ($C_4H_2O_4$) sont présentés dans le tableau 2.

*Tableau 2*

| Nº de la déterm. | Cd pesé g | Complexe pesé g | Cd trouvé | | Erreur par rapport à $\overline{X}$ | Le résultat du calcul statistique mathématique |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | g | % | | |
| 1 | 0,032450 | 0,10181 | 0,03210 | 99,26 | −0,32 | |
| 2 | 0,036741 | 0,11558 | 0,036528 | 99,42 | −0,16 | $\overline{X} = 99{,}58\ \%$ |
| 3 | 0,040882 | 0,12836 | 0,040615 | 99,34 | −0,24 | $s_{\overline{X}} = \pm\ 0{,}08$ |
| 4 | 0,047560 | 0,14992 | 0,047434 | 99,73 | +0,15 | |
| 5 | 0,049731 | 0,15723 | 0,049740 | 100,01 | +0,43 | $s = \pm\ 0{,}21$ |
| 6 | 0,053670 | 0,16858 | 0,053340 | 99,39 | −0,19 | $\alpha = 0{,}95\ ;\ t\alpha = 2{,}20$ |
| 7 | 0,058265 | 0,18427 | 0,058300 | 100,05 | +0,47 | |
| 8 | 0,059221 | 0,18631 | 0,058940 | 99,52 | −0,06 | $A = 99{,}58 \pm 0{,}17\ \%$ |
| 9 | 0,061483 | 0,19438 | 0,061501 | 100,02 | +0,44 | |
| 10 | 0,062561 | 0,19650 | 0,062170 | 99,37 | −0,21 | |
| 11 | 0,075900 | 0,23820 | 0,075360 | 99,57 | −0,01 | |
| 12 | 0,099050 | 0,31117 | 0,098450 | 99,40 | +0,18 | |

Les ions des métaux alcalins, alcalino-terreux, $Zn^{2+}$, $Co^{2+}$, $Mn^{2+}$, $Al^{3+}$ ne gênent pas la détermination du $Cu^{2+}$ et $Cd^{2+}$ dans les conditions de travail décrites.

## CONCLUSIONS

Nous avons synthétisé et décrit de nouvelles combinaisons complexes de l'hydrazide de l'acide isonicotinique : les fumarates isonicotinhydrazido-métalliques.

Les complexes synthétisés sont du type : $[Me\,(INH)_n]\,(C_4H_2O_4)$ où $n = 1$ dans le cas du $Cu^{2+}$, $Zn^{2+}$, $Cd^{2+}$ et $n = 2$ dans le cas du $Fe^{2+}$, $Co^{2+}$, $Ni^{2+}$.

On a déterminé expérimentalement la solubilité et le comportement à chauffage de ceux-ci.

L'isonicotinhydrazido-fumarate de cuivre et de cadmium ont été employés au dosage gravimétrique rapide du cuivre et du cadmium.

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

Revue Roumaine de Chimie, 9, 887 (1964)

# THE PREPARATION OF *p*-IODOACETOACETANILIDE

ILIE BĂDILESCU

Combinatul Chimic Borzeşti

*Received July 15, 1964*

The preparation of *p*-iodoacetoacetanilide, of its copper complex and of its derivatives with semicarbazide and 2,4-dinitrophenylhydrazine is described.

In connection with another work, it became necessary to synthesize a number of substituted acetoacetanilides. The unreported *p*-iodoacetoacetanilide was obtained by using the procedure of Fierz-David and Ziegler[1] for acetoacetylation of aromatic amines.

Thus, from 35 g (0.16 mole) of *p*-iodoaniline and 26 g (0.20 mole) of ethyl acetoacetate, heated for two hours in 200 ml xylene (containing four drops of pyridine as catalyst), a crystalline crude product was obtained after cooling, which was washed with xylene and recrystallized from benzene to give 35 g (72%) of *p*-iodoacetoacetanilide, as white leaflets melting at 143.5–144°. Recrystallized from ethanol, m.p. 144.5°. (***Found*** : N, 4.55. $C_{10}H_{10}INO_2$ *requires* : N, 4.62%).

The infrared spectrum of *p*-iodoacetoacetanilide contains the C–I band at 510 $cm^{-1}$ (KBr pellet).

By using the procedure of Chaplin and Hunter[2] for the preparation of the copper complex of acetoacetanilide, a greenish precipitate was obtained from copper acetate and *p*-iodoacetoacetanilide, which by recrystallization from acetone gave green plates, melting at 219° (dec.). The ultraviolet spectrum of this compound (ethanolic solution) contains three maxima at 220, 258 and 302 m$\mu$ (log $\varepsilon_{max}$ 3.98, 4.13 and 4.46, respectively).

*p*-Iodoacetoacetanilide reacts with 2,4-dinitrophenylhydrazine and an orange derivative is obtained m.p. 198°. (***Found*** : N, 14.45. $C_{16}H_{14}IN_5O_5$ *requires* : N, 14.46%). With semicarbazide it gives a white crystalline compound, m.p. 178.5° (ethanol was used for recrystallization in both cases). (***Found*** : N, 15.74. $C_{11}H_{13}IN_4O_2$ *rebuires* : N, 15.55%).

[1] H. E. FIERZ-DAVID and E. ZIEGLER, *Helv. Chim. Acta*, **11**, 776 (1928).

[2] H. O. CHAPLIN and L. HUNTER, *J. Chem. Soc.*, **1939**, 488.

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

PRINTED IN RUMANIA

15

# NOTE POUR LES AUTEURS

La *Revue Roumaine de Chimie* publie des articles de chimie en anglais, français, russe, allemand ou espagnol. Les auteurs sont priés d'envoyer des articles, notes, communications et comptes rendus inédits.

Les manuscrits seront dactylographiés à deux intervalles. Les tableaux seront dactylographiés sur feuilles séparées, de même que la légende des figures. Les diagrammes seront tracés à l'encre de Chine sur papier calque. Les tableaux et les figures seront numérotés par des chiffres arabes, en nombre strictement nécessaire. Prière de ne pas inscrire les mêmes données dans les tableaux et figures. Les formules chimiques seront incluses dans le texte ; en outre, elles seront transcrites sur des feuilles séparées. L'ordre des références bibliographiques sera celui de leur mention dans le texte ; le nom de l'auteur sera précédé de l'initiale du prénom ; les publications périodiques seront présentées suivant les prescriptions internationales. Les références seront ajoutées à la fin de l'article ; elles paraîtront comme des notes, au bas de la page. Le texte sera précédé d'un résumé, comprenant 15 lignes au maximum.

L'entière responsabilité du contenu des articles appartient aux auteurs. On publie des articles dus aux collaborateurs roumains ou étrangers. Les auteurs recevront 50 tirés à part.

MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS
1883

## TRAVAUX PARUS AUX ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

CORNEL BODEA et collab., **Tratat de biochimie vegetală**, Partea I, **Fitochimie**, vol. I (Traité de biochimie végétale, I$^{re}$ partie, Phytochimie, I$^{er}$ vol.), 1964, 747 p. + 4 annexes + 2 planches en couleurs, 41 lei.

O. A. REUTOV, **Probleme teoretice ale chimiei organice** (Problèmes théoriques de la chimie organique), 1964, 578 p., 35 lei.

IONEL HAIDUC, **Introducere în chimia ciclurilor anorganice** (Introduction à la chimie des cycles inorganiques), 1960, 339 p., 16 lei.

SILVIA IONESCU, **Reacţii chimice induse de radiaţiile ionizante** (Réactions chimiques produites par les radiations ionisantes), 1963, 271 p., 15 lei.

TIBERIU NĂŞCUŢIU, **Cromatografia pe hîrtie a substanţelor anorganice** (Chromatographie sur papier des substances inorganiques), 1961, 320 p. + 3 pl., 13,90 lei.

C. D. NENIŢESCU, I. P. CANTUNIARI et I. G. DINULESCU, **Nomenclatura chimiei organice** (Nomenclature de la chimie organique), 1960, 96 p., 19,20 lei.

G. A. RĂDULESCU, **Proprietăţile ţiţeiurilor romîneşti** (Propriétés des pétroles bruts roumains), 1961, 357 p. + 9 pl., 19,20 lei.

J. REICHEL, **Tehnologia coloranţilor antrachinonici** (Technologie des colorants antraquinoniques), 1961, 440 p. + 3 pl., 21,50 lei.

* * * **Symposion über aktuelle Fragen der Chemie und Technologie des Zellstoffes (Jassy, 24.—27. September 1961)**, 1963, 627 p. + 4 pl., 39 lei.

ILIE VASILESCU, **Enzimele** (Les enzymes), 1961, 429 p., 22,80 lei.

I. P. I., c. 4576

43 426

**Lei 12. —**